

THÈSE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Olivier VITTORI

Ingénieur E. S. C. I. L.

Assistant à la Faculté des Sciences de Lyon

Extraction liquide-liquide à partir de nitrates alcalins fondus à l'aide de dérivés azotés et organophosphorés

Soutenue le 18 Janvier 1971, devant la Commission d'Examen.

MM. J.-C. MERLIN	Président
B. TREMILLON	} Examineurs
J. TOUSSET	
M. PORTHULT	

LYON
Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1971



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552624_0011

THÈSE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Olivier VITTORI

Ingénieur E. S. C. I. L.

Assistant à la Faculté des Sciences de Lyon

Extraction liquide-liquide à partir de nitrates alcalins fondus à l'aide de dérivés azotés et organophosphorés

Soutenue le 18 Janvier 1971, devant la Commission d'Examen.

MM. J.-C. MERLIN	Président
B. TREMILLON.....	} Examineurs
J. TOUSSET	
M. PORTHAULT	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1971

THÈSE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

LE GRADÉ DE DOCTEUR EN SCIENCES ÉCHIVÉES

CLAUDE VICTORI

Présentée à la Faculté des Sciences de Lyon
le 10 Mars 1934

Extraction liquide-liquide à partir de nitrates alcalins fondus à l'aide de dérivés azotés et organophosphorés

Approuvée le 10 Janvier 1934 par la Commission d'Examen



UNIV. LEIDEN
BIBL.

UNIV. LEIDEN
BIBL.

Doyens Honoraires

MM. MOUSSA, GAUTHIER Henri, BRACONNIER.

Professeurs Honoraires

MM. de LARAMBERGUE, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, AUMERAS, CHEVRIER, GRANDMONTAGNE, LAFORGUE.

Doyen

M. J. BOIDIN.

Assesseur

M. M. DUFAY.

Professeurs

MM.

M. PRETTE	Chimie industrielle
C. COURT	Chimie-Physique
R. KUHN	Botanique
G. MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
R. PARIS	Chimie minérale
J. JANIN	Physique générale
J. FLANDRIN	Géologie appliquée
R. BERNARD	Physique industrielle
V. NIGON	Zoologie expérimentale
H. GAUTHIER	Géologie
J. WAUTIER	Zoologie
J. CHOPIN	Chimie biologique
J. BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
J. CUEILLERON	Chimie
C. EYRAUD	Chimie appliquée
A. SARAZIN	Physique nucléaire
J. BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
G. PERES	Physiologie
G. MESNARD	Electronique
A. BOUTILLIER	Minéralogie
J. LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
J. DREUX	Chimie Organique
S. TEICHER	Chimie industrielle
M. PAVANS DE CECCATTY	Zoologie
J.C. MERLIN	Chimie Analytique
M. DUFAY	Physique de l'atmosphère

MM.

G. PHILBERT	Physique
R. COHEN-ADAD	Chimie
L. DAVID	Géologie
J. CHANEL	Psychophysiologie
G. MAURY	Méthodes mathématiques de la Physique
J. DEPRAZ	Physique nucléaire
J. GAUTHIER	Chimie
F. GAUME	Physique
R. UZAN	Physique
JJ.M. LEGAY	Biologie animale
J. GERMAIN	Chimie
M. CHENEVOY	Pétrographie
J. BIGAY	Astronomie
Mme M. ERICSON	Physique
G. DESCOTES	Chimie organique
M. LAMBERT	Physique nucléaire
P. ELOUARD	Géologie
R. CHERY	Physique
Mle D. GAUTHERON	Chimie biologique
P. MICHEL	Minéralogie
P. GEVIN	Géologie
J. d'INCAN	Physique C.S.U.
Y. LEMOIGNE	Botanique

Professeurs Associés

MM.

E. COROMINAS	Mathématiques
I. BERKES	Physique nucléaires

Professeurs sans Chaire

MM.

R. FERON	Mathématiques
R. GINET	Zoologie
G. ASCH	Physique
Mle M. MAITROT	Physique
P. LEFEBVRE	Mathématiques
R. PERNET	Mathématiques
R. BERGERON	Physique
A. ERBEIA	Physique
L. MARTEL	Mécanique
G. MICHEL	Biochimie
P. PICARD	Mathématiques
P. LEBRETON	Biologie végétale
J. TOUSSET	Chimie
E. COMBET	Mathématiques

MM.

J. DAVID	Biologie animale (Entomologie)
R. SCHMITT	Physique
P. BETHOUX	Mathématiques
M. GUSAKOW	Physique
A. ROT	Mathématiques
A. LAURENT	Chimie organique
G. DEMARCO	Géologie
J. DELMAU	Physique
Mlle G. THOMAS	Chimie minérale
Mlle D. LAMOURE	Biologie végétale

Maîtres de Conférences

MM.

H. BUCHWALTER	Mathématiques
J. BOUZON	Mathématiques C.S.U.
J. COSNIER	Psychophysiologie
M. PORTHAULT	Chimie C.S.U.
G. VVALEET	Chimie macromoléculaire
R. ENAY	Géologie
P. BERTHET	Biologie végétale
J.L. BRUN	Biologie animale
E. EL BAZ	Physique - Electricité
R. FONTANGES	Physiologie
J. HUET	Chimie
P. REMOND	Mathématiques C.S.U.
P. JANIN	Mathématiques
C. RUHLA	Physique
C. DUPUY	Physique
M. CHASTRETTE	Chimie
J. PARIS	Chimie
J. DAILLIE	Biologie animale
M.J. WORBE	Physiologie
A. HOLLEZ	Psychophysiologie
J.P. BURQ	Physique
A. ROUX	Biologie animale
J. GORE	Chimie organique
P. DAZORD	Mathématiques
P. TERRA	Biologie végétale
M. HACQUE	Mathématiques
G. BESSIS	Physique
J.N. MASSOT	Physique C.S.U.
A. BOUVIER	Physique
H. NEYRAND	Mathématiques
G. FONTAINE	Physique
E. PATTEE	Biologie animale
A. TRANQUARD	Chimie
A. SALMONA	Physique
A. GOUNOT	Biologie végétale
R. OUZILLOU	Mathématiques C.S.U.
F. ROBERT	Mathématiques

MM.

R. PUPIER
R. HAYART
J. SERUGHETTI
O. ROUGIER
M. GIROD
G. MANACHERE

Mathématiques C.S.U.
Mathématiques C.S.U.
Minéralogie
Physiologie
Géologie
Biologie végétale

Conseiller Administratif

M. J. BURNET

Secrétaire principal Honoraire

M. A. ROUX

I.U.T. de LYON - Directeur : M. L. FEUVRAIS

Physique

Electrotechnique
Génie civil

Photochimie

Biochimie
Electronique-Automatisme
Informatique
Biologie appliquées (Agronomie)
Physiologie
Chimie
Automatisme

Gestion des Entreprises
Electrotechnique

Physique
Génie électrique

Personnels exerçant leurs fonctions à l'I.N.SAA. de LYON

Directeur : M. le Professeur J. ROBIN (par intérim)

Professeur Honoraire

M. F. SALLES

Professeurs

MM.

R. GELIN	Chimie organique
RE. ARNAL	Informatique
M. PEYRON	Chimie-Physique
L. EYRAUD	Génie Electrique
P. LAVIOLETTE	Biologie animale
H. PACHECO	Biochimie
E. PERNOUX	Physique des solides
M. ROLIN	Thermodynamique chimique
M. GODET	Mécanique
R. GOUTTE	Physique des solides
J. ROBIN	Chimie industrielles et analytique
C. GUILLAUD	Physique des solides
J. BOUSQUET	Chimie minérale

Professeurs sans Chaire

MM.

J. LAFON	Mathématiques - mécanique
R. RIVIERE	Physique - cristallographie
F. STOEBER	Microbiologie

Maîtres de Conférences

MM.

M. CHEVRETON	Mécanique
L. CRONENBERGER	Biochimie
C. DUR-MAUGE	Chimie
P. GOBIN	Physique des matériaux
J. GOLE	Chimie macromoléculaire
C. GUITTARD	Physique
J. JOUBERT	Mécanique des fluides
M. LALANNE	Mécanique
B. LESPINASSE	Génie chimique
G. MONNIER	Chimie des métaux
J.L. PETIT	Informatique
P. PINARD	Génie physique
M. RICHARD	Génie Electrique

MM.

Y. MARTINEZ
R. REYNAUD
J. BAHUAUD
J.C. CUBAUD
L. SICARD
J. FAVREL
E. BRARD
M. THEOLIER
J. VERON

Informatique
Génie Electrique
Mécanique
Génie civil
Mécanique
Informatique
Physiologie appliquée
Mécanique
Cinétique chimique

UNIVERSITE DE LYON

FACULTE DES SCIENCES

Personnels exerçant leurs fonctions
à l'Ecole Centrale Lyonnaise

Professeur titulaire à titre personnel.

M. J. MATHIEU

Mécanique des fluides

Professeur Associé

M. P. SZULKIN

Electronique

Maîtres de Conférences

MM.

P. GUIRALDENQ
J.C. SABONNADIÈRE
Mle G. COMTE-BELLOT

Métallurgie - Physique
Electricité
Mécanique des fluides expérimentale

Maîtres de Conférences Associés

MM.

A. MOIROUD
H. HORGEN
J.M. GEORGES

Mécanique appliquée
Mécanique
Métallurgie

La thèse que nous présentons a été effectuée au laboratoire de Chimie Analytique III dirigé par Monsieur M.PORThAULT, Maître de Conférences, rattaché au Centre de Chimie Analytique de la Faculté des Sciences de Lyon que dirige Monsieur le Professeur J.C.MERLIN.

Nous le remercions d'avoir accepté la présidence de notre Jury et d'avoir su, en dépit de ses multiples obligations, demeurer proche du chercheur que nous fûmes.

Nous exprimons à Monsieur le Professeur B.TREMILLON de la Faculté des Sciences de Paris, toute notre gratitude pour l'honneur qu'il nous fait en se joignant à notre Jury, assurés que nous sommes que sa haute compétence sur le sujet que nous avons abordé ne pourra que nous être bénéfique et profitable.

Que Monsieur le Professeur J.TOUSSET, de la Faculté des Sciences de Lyon, trouve ici nos remerciements pour sa participation à notre Jury, car si nous avons utilisé quelques Radioéléments nous sommes intimement persuadés d'être restés novices en la matière et souhaitons son indulgence.

Mais à Monsieur M.PORThAULT va plus que notre reconnaissance. Lorsque frais émoulu de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon nous avons entrepris nos recherches sous sa direction, nous avons été frappé par sa compétence, ses connaissances et sa modestie. Un tel exemple et de telles qualités ne pouvaient qu'entraîner de notre part un désir d'apprendre et de chercher qu'il sut animer et encourager. C'est pourquoi nous lui exprimons ici nos profonds remerciements et notre gratitude et n'hésitons pas à lui dire que sous sa direction nous recommencerions avec le même enthousiasme qu'à nos débuts.

Cependant très triste est la pensée qui nous vient en nous remémorant C.RIGAT, camarade de promotion, qui fit avec nous ses premiers pas dans la recherche. Nous étions alors deux dans les hésitations et les revers. Le destin n'a pas voulu que tu connaisses les joies de l'achèvement d'une thèse, mais s'il s'est montré injuste envers toi, il sera impuissant à t'effacer

de notre souvenir.

Que ma soeur, Marie-Claude soit ici affectueusement remerciée pour son aide précieuse.

Enfin nous assurons nos camarades de Laboratoire de notre amitié sincère et plus particulièrement ceux qui nous ont aidé à la fastidieuse pagination.

A mes Parents,

que cette thèse soit mon remerciement à leur tendresse

A mes Beaux-Parents,

en témoignage de mon affection.

A CATHERINE,

A XAVIER ET VINCENT.

A ceux qui me sont chers.

INTRODUCTION

Dans le cadre de l'étude des extractions liquide-liquide, l'apparition des sels fondus comme phase minérale constitue une étape relativement récente qui se situe vers 1956, date à laquelle GRUEN (1) et ses collaborateurs publient leurs premiers résultats.

Historiquement c'est au développement de l'utilisation de l'énergie nucléaire que nous devons la naissance de l'intérêt porté au problème des distributions liquide-liquide à partir de sels fondus.

Si dans ce domaine ce sujet a perdu de son acuité, il reste sur le plan fondamental une préoccupation d'actualité pour une meilleure connaissance des milieux de sels fondus et des équilibres qui s'y produisent. Par ailleurs la résolution de problèmes de séparations d'ions que permettent de telles extractions ne peut être qu'un apport positif.

Il y a eu dès le début une grande analogie entre les extractions phase aqueuse - solvant organique que nous dirons "classiques", et celles qui utilisèrent des sels fondus voire des métaux fondus avec des phases organiques très stables thermiquement et que nous nommerons "récentes".

Le manque d'opposition entre extractions "classiques" et "récentes" reflète la continuité avec laquelle les équipes de chercheurs (8) sont passées des unes aux autres. Il est vrai que nous possédions déjà de multiples renseignements sur les agents complexants susceptibles de fournir des résultats notables, si

bien que nous retrouvons dans les premiers travaux des solvants inertes classiques (5) ainsi que des dérivés organophosphorés (2 - 3 - 4) et des organoazotés (4) comme "solvants actifs".

Cependant il apparaît que dans l'extraction à partir des sels fondus par une phase organique, les solvants hydrocarbonés ne sont pas aussi variés que nous pourrions l'espérer en raison des impératifs de résistance à l'oxydation et de faible tension de vapeur.

Finalement nous retrouvons surtout des polyphényles (6) des cétones lourdes (8) des esters (8) et des huiles silicones (2).

Pour les sels, les auteurs se tournent surtout vers des eutectiques binaires ou ternaires. Les métaux qui composent ces sels sont essentiellement les alcalins, les alcalino-terreux et parfois le Cuivre, le Zinc, et l'Aluminium. Quant aux anions, ce sont principalement les nitrates (9-10-11) les chlorures (12-15-19) et pour une moindre part les thiocyanates (14) les chlorates (16) et les perchlorates (17-18). Un recensement assez complet des sels couramment employés a été effectué par B. TREMILLON. (11).

Les techniques expérimentales de distribution reprennent l'appareillage jusque là adapté aux études à température ordinaire. Nous noterons que la spectrophotométrie (1-113-114-115) et l'électrochimie (13-14-105-116-117) se sont développées pour la résolution des phénomènes observés dans les sels fondus. Nous nous sommes proposés en choisissant le système formé par l'eutectique $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ à 160°C et par des polyphényles suffisamment résistants pour ne jamais interférer dans nos expériences, d'étudier le comportement d'oxydes de phosphine et d'arsine comme agents d'extraction.

Nous exposons ce travail en sept chapitres.

Dans une première partie nous présentons le système étudié avec ses caractéristiques physiques et sa préparation, ainsi que les diverses méthodes analytiques que nous avons utilisées.

Dans le second chapitre nous nous sommes intéressés aux méthodes de calculs appropriées aux partages entre sels fondus et phase organique. Une étude critique nous a amené à proposer une méthode (47) qui a le mérite de ne faire intervenir que les données initiales et finales sans hypothèses spéciales en cours de résolution.

Au troisième chapitre nous étudions le comportement de la TOPO (oxyde de tri n-octylphosphine) vis-à-vis du Cobalt II et du Nickel II et en discutons l'application à la séparation du couple Co II, Ni II.

Le chapitre IV montre les différentes possibilités de trois agents dérivés de la phosphine et l'arsine dans leur aptitude à extraire les terres rares.

Au chapitre V une étude de séparation de terres rares est envisagée à partir des résultats précédents. Le calcul des constantes est ainsi vérifié.

Le chapitre VI illustre l'application des équilibres d'extraction à l'étude des équilibres en milieux de sels fondus, avec le système Co II, ions chlorures. Les calculs des constantes des chlorocomplexes du Cobalt II sont effectués.

Enfin au chapitre VII nous abordons le phénomène de synergisme que peuvent présenter en extraction liquide-liquide des couples d'agents complexants neutres de structure voisine ou d'atome central donneur différent. Un procédé de calcul est exposé pour la résolution de tels systèmes où de multiples espèces sont susceptibles de coexister.

Nous nous étions proposés initialement une investigation plus large des possibilités d'extraction de notre système et devant l'ensemble des résultats encourageants que nous avons obtenus nous avons dû nous limiter, aussi bien sur le nombre des espèces complexantes que sur celui des cations.

C H A P I T R E I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre nous allons successivement exposer les modes opératoires employés tant en extraction qu'en dosages. Ces derniers en effet, ont revêtu un caractère particulièrement important selon les cations utilisés et leur domaine de concentration. Mise à part la Radiochimie pour laquelle néanmoins des précautions sont nécessaires, nous mettrons l'accent sur les interférences rencontrées lors des dosages spectrophotométriques dans le visible ou par absorption atomique.

Enfin nous donnerons les synthèses des complexes obtenus avec nos agents complexants lorsqu'elles ont été possibles, et les autres méthodes d'identification utilisées lorsque celles-ci étaient impossibles. Les solubilités de certains complexes ont été calculées également.

I.1. - Système d'Extraction

Nous avons déjà décrit le système utilisé (20). Il se compose de deux phases, minérale et organique. Nous avons fait appel à l'eutectique binaire LiNO_3 - KNO_3 d'une part et à un fluide caloporteur de la Société PROGIL d'autre part.

I.1.1. - Phase minérale

L'eutectique LiNO_3 - KNO_3 dans les proportions de 38% en mole de LiNO_3 et 62% de KNO_3 fond à 132°C selon BROUGH et KERRIDGE (21). Selon BERGMAN et NOGOEV (22) le point de fusion serait 129°C pour 57 % en mole de KNO_3 , mais nous trouvons aussi la valeur de 130°C pour 40,5 % en mole de LiNO_3 d'après HARKINS et CLARK (23). Pour notre part nous avons constaté la valeur de 130 - 132°C en utilisant les proportions de BROUGH et KERRIDGE dont les travaux plus récents que ceux des autres auteurs cités précédemment ne remontent qu'à 1966 (21).

Nous avons adopté leurs proportions. Nous avons opéré à 160°C et la densité de l'eutectique fondu à cette température est de $1,94 \text{ g/cm}^3$ selon GRUEN et Mc BETH (24).

Cette valeur récente a été également retenue.

Lorsque nous avons commencé nos travaux sur le Cobalt II dans cet eutectique nous avons parfois constaté qu'il se produisait une oxydation du métal au bout de quelques heures, que nous laissions la solution eutectique au contact de l'air ou sous atmosphère d'azote sec. Nous avons été amenés à penser que ce phénomène était attribuable aux sels fondus. Pour éviter cet inconvénient nous avons cherché à éliminer au maximum l'eau présente dans les sels fondus sachant parfaitement que l'élimination totale est pratiquement impossible (25). Il reste en effet à 300°C sous 20 mm Hg : 0,1% en mole d'eau dans KNO_3 (25).

Or nos essais ne pouvaient être conduits sous vide comme nous le verrons par la suite. Par conséquent il suffisait que nous réalisions un eutectique évitant l'oxydation des cations durant quelques heures pour que notre objectif soit atteint.

Le pré-traitement envisagé a été le suivant : les sels sont portés à 110°C jusqu'à poids constant puis sont mélangés et broyés rapidement dans un mortier lui-même à 110°C . L'humidité atmosphérique rehydrate légèrement les sels pendant cette opération. Le mélange eutectique est alors fondu à 180°C puis filtré sur laine de verre ou sur verre fritté n°3 à cette température. Cette opération permet l'élimination d'impuretés brunâtres qui apparaissent en faible proportion à la surface. Ensuite l'eutectique filtré est brassé par agitation à seule fin d'homogénéiser pendant trente minutes environ. Elle doit être soutenue mais contrôlée pour éviter les projections et les bulles d'air. Ensuite l'eutectique est coulé dans des capsules de porcelaine et mis en cristallisation à 110°C .

Juste avant l'utilisation l'eutectique est broyé à chaud puis mis à refroidir au dessiccateur sous vide.

Les pesées peuvent alors s'effectuer avec célérité.

Nous ne prétendons pas par cette méthode avoir atteint l'eutectique déshydraté mais nous pensons qu'il s'agit là d'une précaution nécessaire. L'expérience a montré qu'elle était suffisante. Notons enfin que si KNO_3 se vend sous la qualité R.P, LiNO_3 ne se trouve que sous la dénomination PUR.

Par conséquent nous avons limité nos précautions à l'obtention d'un eutectique aussi peu hydraté que possible répondant à nos besoins (les produits utilisés étaient de marque PROLABO).

I.1.2. - Phase organique

Pour opérer à 160°C sur des nitrates alcalins fondus il est nécessaire d'utiliser une phase organique résistante à l'oxydation, et possédant une faible tension de vapeur à cette température. Nous avons donné dans des travaux antérieurs (20) un tableau des phases organiques susceptibles d'être utilisées, répondant au triple objectif de résister à 160°C , d'être peu volatiles et de solubiliser nos agents complexants organophosphorés ou organoarséniés.

Le fluide OMD de la société PROGIL s'est révélé le meilleur. Il est composé d'ortho et de méta-terphényles ainsi que de diphényle dans des proportions que nous donnons ci-dessous, avec les principales caractéristiques physiques.

Diphényle	:	27%
Ortho-terphényle	:	54%
Méta-terphényle	:	18%
Para-terphényle	:	1%

Impuretés	:	1%		Cl	8 ppm
				Na	0,3 ppm
				Fe	5 ppm
H ₂ O	:	100 ppm			
d ^{160°C}	:	0,965 g/cm ³			
d ^{20°C}	:	1,075 g/cm ³			
Tension de vapeur à 160°C	:	20 mm Hg.			
Viscosité à 160°C	:	1 cp.			

Nous remarquons sa faible tension de vapeur à 160°C et sa variation de densité qui imposait un calcul précis des volumes de la phase organique compte-tenu de sa masse initiale. Enfin la température de 16°C n'est qu'un point de cristallisation commençante, sous forme d'aiguilles. Nous avons toujours utilisé l'OMD après décantation.

La Société PROGIL précise que selon la température ambiante l'OMD ajuste sa composition eutectique. En réalité ce phénomène est peu gênant car les laboratoires sont à température pratiquement constante.

Nous avons, par contre, été amenés à purifier l'OMD.

Le produit commercial lorsqu'il est suffisamment raffiné se présente comme une huile jaune pâle, à reflet bleuté en surface. Il nous est arrivé d'avoir des lots jaune sombre.

Plusieurs méthodes peuvent s'utiliser compte-tenu du fait que la couleur est due à des impuretés organiques.

Le traitement par l'acide sulfurique concentré permet après brassage et décantation d'extraire les produits souillés.

Les opérations doivent être multipliées mais le résultat est bon.

Nous avons aussi envisagé d'absorber ces impuretés sur Alumine préalablement passée au four à 160°C.

Une colonne d'Alumine d'une longueur de 20 cm est constituée et entourée d'un cordon chauffant qui la maintient à 160°C . L'OMD, porté à 160°C , est introduit au sommet tandis que le vide est établi à la partie inférieure pour accélérer l'écoulement. Le fluide recueilli est sensiblement incolore. Le résultat est donc excellent mais la colonne s'encrasse rapidement et seules de petites fractions peuvent être traitées. Ces opérations sont donc fastidieuses et ont été abandonnées au profit d'une méthode plus rapide mais un peu moins efficace.

Le traitement au Nickel RANEY peut s'effectuer sur de grosses quantités. Le nickel RANEY après préparation est recueilli dans une petite fraction éthanolique et additionné à l'OMD dans un ballon. L'éthanol est soutiré sous vide tandis qu'une agitation soutenue homogénéise le contenu du ballon porté à 100°C .

Après une heure de traitement, l'OMD est filtré.

L'opération peut être effectuée deux fois pour améliorer le résultat. L'OMD recueilli est jaune pâle. Il est moins pur que dans le cas précédent, mais au point de vue Radiochimie, le test qui consiste à chercher s'il extrait du ^{60}Co par exemple est sensiblement négatif. Par conséquent, les causes d'erreur dues à l'OMD sont négligeables. Ce n'est qu'après ces purifications que l'OMD a été utilisé.

I.1.3. - Opération de séparation

Les phases minérale et organique, après avoir été portées à 160°C séparément sont additionnées, soumises à une agitation soutenue jusqu'à l'atteinte de l'équilibre d'extraction, puis décantées. Pour les séparer, la technique la plus simple a été utilisée, car finalement la plus commode et cause de peu d'erreurs.

Des pipettes, portées à 160°C permettent de prélever les deux phases, de couler les nitrates alcalins dans une capsule et la phase organique dans un tube. Après refroidissement les nitrates alcalins sont pesés, dissous dans l'eau et c'est sur cette solution qu'auront lieu les dosages.

La phase organique peut dans certains cas se prêter à une reextraction à froid par l'eau. Dans ce cas il est possible d'effectuer les dosages (lorsque la reextraction est quantitative).

Nous remarquerons la simplicité de cette technique et nous l'avons toujours employée, alors que d'autres techniques utilisant des décanteurs à obturateur inférieur sphérique ou conique ont été des échecs lors de nos premières expériences.

I.2 - Dosages

Nous aurons à envisager successivement les dosages volumétriques du Cobalt, du Nickel, des ions chlorures et des terres rares, puis la spectrophotométrie dans le visible ou "colorimétrie", la spectrophotométrie d'absorption atomique et enfin la Radiochimie.

I.2.1. - Dosages volumétriques

I.2.1.1. - Dosages par l'Éthylène diamine tétracétique (EDTA)

D'une façon générale les dosages par EDTA sont possibles avec le Cobalt, le Nickel et les terres rares. Pour Co^{2+} il s'agit d'un dosage en retour avec Zn^{2+} en présence de noir ériochrome T (26-27).

Pour le Nickel la mesure directe par l'EDTA en présence de murexide est aussi aisée (26-28). Pour les terres rares le dosage en retour par Zn^{2+} est encore possible. Le virage du noir ériochrome T est moins net mais en effectuant des essais témoins sur des quantités connues de terres rares et en comparant les couleurs nous avons pu effectuer des dosages précis. Cependant dans ce cas nous avons évité cette méthode.

I.2.1.2. - Dosage du Chlore

Ainsi que nous l'avons précédemment décrit (20), il est possible de doser les ions Cl^- par les ions Ag^+ au moyen de l'ampérométrie à deux électrodes d'Argent.

En présence de nitrates alcalins l'allure des courbes est modifiée mais le point de virage demeure net et identique.

I.2.2. - Dosages spectrophotométriques (Colorimétrie)

I.2.2.1. - Dosage du Cobalt par le Thiocyanate d'Ammonium

La méthode est simple et précise (26-28). A la prise d'essai contenant Co^{2+} nous ajoutons successivement du phosphate de Sodium qui complexe le Fer éventuellement présent, du Thiocyanate d'Ammonium, de l'acide Chlorhydrique pour fixer le pH à 1 et enfin de la propanone jusqu'à ce que le rapport du volume d'eau au volume de propanone soit 1. La couleur bleue se développe instantanément.

Le dosage s'effectue à 6200 Å. Nous n'avons pas décelé d'interférence due aux ions nitrates.

I.2.2.2. - Dosage du Cobalt par le 1 nitroso-2 naphтол

Nous avons appliqué le mode opératoire donné par CHARLOT (26-29-30). A la solution neutre nous ajoutons 10 cm^3 de tampon acétique et 1 cm^3 de réactif (1 nitroso-2 naphтол : 100 mg en solution dans 200 cm^3 de soude 10^{-2}N).

Nous laissons reposer 15 minutes ou plus à mesure que la force ionique croît (présence de nitrates alcalins).

Selon CHARLOT il faut alors extraire par le chloroforme. Nous avons modifié cette opération car le chloroforme est assez volatil. Nous extrayons par la Méthylisobutyl-cétone ($p_E : 116^\circ\text{C}$), puis nous séchons la phase organique sur CaCl_2 avant la mesure. Les résultats des étalonnages sont excellents et reproductibles. Cette méthode permet de doser 0,01 mg de Cobalt à 4 % alors que la méthode précédente ne permettait d'atteindre que 0,1 mg à 5 % près. Nous avons opéré avec le 1 nitroso 2 naphтол aussi souvent que possible.

I.2.2.3. - Dosage des terres rares par l'Alizarine sulfonate de Sodium.

Nous avons appliqué la méthode décrite par RINEHART (31) que nous avons modifiée pour l'appliquer à notre cas. La présence de nitrates alcalins en solution amène des perturbations dont il a fallu tenir compte. L'auteur opère sur des prises d'essais préalablement neutralisées puis acidifiées par le tampon acétique. Nous avons constaté que la présence des nitrates de Lithium et de Potassium inhibait le développement de la coloration. L'auteur avait évité ce phénomène car il traitait des oxydes de terres rares par l'acide chlorhydrique concentré puis évaporait à sec et reprenait par l'eau. Il en était autrement dans notre cas et nous avons volontairement omis l'addition de tampon acétique. Les solutions de nitrates de Lithium et de Potassium fixaient seules le pH qui est voisin de 7.

La coloration se développe alors normalement en quelques minutes.

Toutefois un étalonnage précis s'impose car en absence de terres rares les nitrates alcalins donnent avec l'Alizarine une couleur jaune orangé semblable à celle donnée avec les terres rares mais nettement moins intense.

Les solutions d'Alizarine à 0,05 % sont jaunes, et diluées sont jaune pâle. Dans nos conditions nous opérons avec 4 cm³ d'Alizarine 0,05 % dans l'eau et les volumes finaux étaient constants et égaux à 100 cm³.

Compte-tenu de ces phénomènes il est nécessaire d'effectuer une série de témoins contenant une quantité identique de nitrates alcalins à celle des essais. A force ionique identique les comparaisons et les mesures quantitatives sont alors possibles.

Chaque fois que nous l'avons pu nous avons utilisé les cuves les plus longues afin d'augmenter les performances de la méthode.

Plus la force ionique est faible plus la sensibilité est grande. En opérant à 5300 Å nous avons pu déceler jusqu'à 0,005 mg de terre rare. Il est donc nécessaire d'opérer sur 0,05 mg au minimum. Quand la force ionique croît, c'est-à-dire pour 2 g d'eutectique pour 100 cm³, ($f = 0,23$) la limite est 0,01 mg en terre rare.

Compte-tenu de ces données nous avons opéré de façon à obtenir une précision de 3 % maximum sur les valeurs obtenues. Les dosages ont été effectués sur spectrocolorimètre JEAN et CONSTANT. Nous avons vérifié la validité des longueurs d'onde sur spectrophotomètre BECKMANN DK 2 A, automatique.

L'accord est complet.

Ces dosages par l'Alizarine S ont été appliqués aux trois terres suivantes Nd - Gd - Er. Nous donnons les spectres (figure I.1) dans le visible, par rapport à l'eau de l'Alizarine S (courbe 1), de l'Alizarine S en présence de nitrates alcalins (courbes 2 et 3), des trois terres rares lorsque celles-ci sont en large excès et que seul le complexe formé est présent (courbes 4,5,6 pour Nd, Gd, Er respectivement). Nous donnons enfin les trois courbes correspondant au dosage des terres rares par rapport à une référence contenant l'Alizarine (courbes 7,8,9)- figure I.1bis).

La similitude des spectres des terres rares est frappante. Pour les courbes 7,8,9 il existe une longueur d'onde pour laquelle la référence qui contient l'Alizarine S absorbe plus que l'échantillon et ceci s'explique bien à partir des courbes 1,2 et 3, puis 4,5,6 qui sont effectuées avec l'eau comme référence. L'Alizarine S absorbe plus en dessous de 4500 Å que les complexes des terres rares.

Enfin signalons que RINEHART a opéré à 5500 Å qui n'est pas le maximum et que nous avons opéré à 5700 Å sans aucun inconvénient, la courbe d'étalonnage à l'aide des éléments étant effectuée juste avant les mesures des essais inconnus.

I.2.3. - Dosages par spectrophotométrie d'absorption Atomique

Nous avons utilisé cette méthode pour le Cobalt et le Nickel lorsque nous avons effectué la séparation. Nous l'avons aussi appliquée au Cobalt seul à titre de vérification dans tous les cas où la "colorimétrie" s'avérait juste suffisante.

Nous avons disposé d'un appareil TECHTRON.AA4.

La sensibilité pour le Cobalt comme pour le Nickel est excellente, mais par contre il nous a semblé que la précision était moins bonne : la stabilité de la mesure n'est pas exemplaire si bien qu'il faut faire plusieurs mesures espacées dans le temps pour obtenir une valeur moyenne supposée correcte.

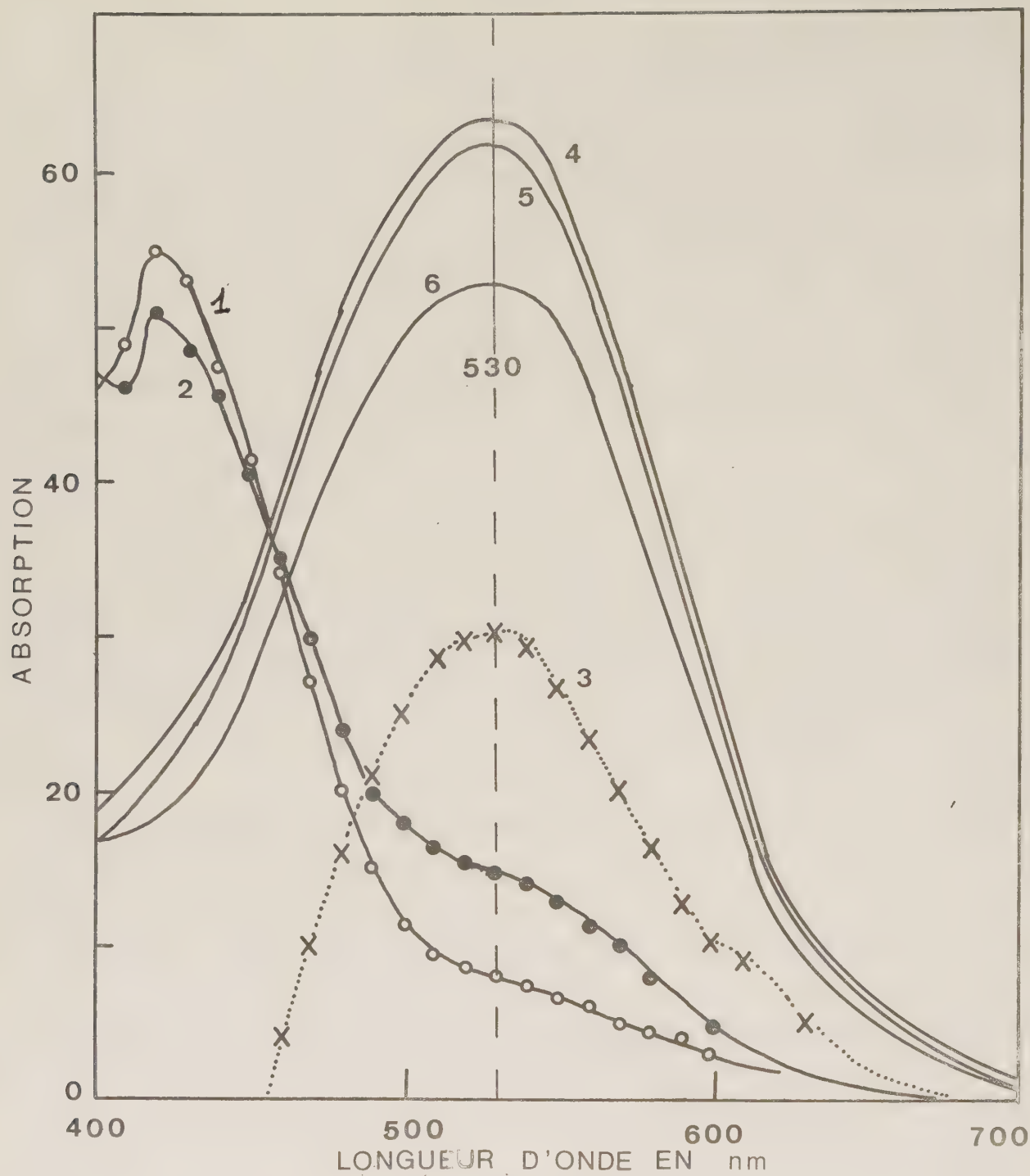


FIGURE : I.1.

COURBE 1 : Spectre de l'Alizarine "S" par rapport à l'eau.

COURBE 2 : Spectre de l'Alizarine "S" en présence de nitrates alcalins par rapport à l'eau.

COURBE 3 : Spectre de l'Alizarine "S" en présence de nitrates alcalins par rapport à l'Alizarine "S" en solution dans l'eau.

COURBES 4.5.6. Spectres de Nd,Gd,Er, dans un excès d'Alizarine "S" par rapport à l'eau.

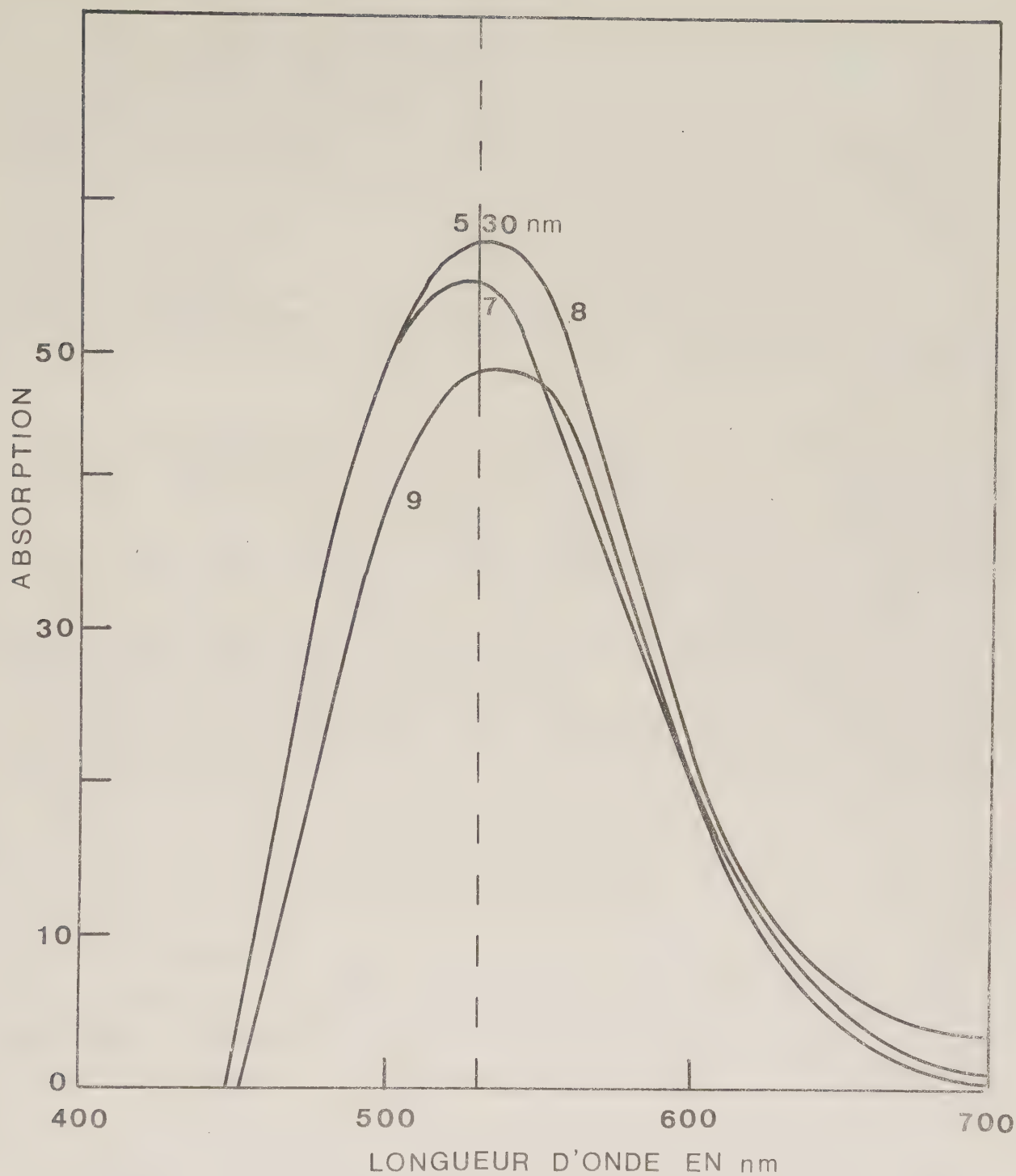


FIGURE : I.1.bis.

COURBES 7.8.9. Spectres de Nd,Gd,Er, dans un excès d'Alizarine"S" par rapport à l'Alizarine"S" en solution dans l'eau.

Nous avons vérifié dans le dosage du Cobalt que le Nickel n'interférait pas à la longueur d'onde de meilleure sensibilité : 2407 Å. Nous avons en cela retrouvé les résultats de Mac PHERSON (32) qui a montré que 2 mg/cm³ de Ni sont sans influence.

Pour le dosage du Nickel nous avons vérifié à 2320 Å que 1 mg/cm³ de Co n'interfère pas, rejoignant les conclusions de KINSON et BELCHER (33).

SPRAGUE et SLAVIN (34) proposent pour augmenter les performances de la méthode d'extraire les métaux par l'APDC (Ammonium, Pyrrolidine dithiocarbamate) (35). Nous n'avons pas employé ce procédé n'ayant jamais eu affaire à des traces.

Par contre nous avons rencontré davantage de difficultés dans le dosage du Cobalt lorsque la solution initiale contient du Lithium et du Potassium en grande quantité. Plutôt que de procéder à une extraction nous avons étalonné l'appareil avec des échantillons témoins contenant autant de Li et K que nos essais. Dans ce cas la droite d'étalonnage subit une translation mais demeure parallèle à la droite initiale (Absorption en fonction de la concentration en ppm). Il s'agit donc d'un rehaussement de la ligne de base. Lorsque celui-ci est chiffré les mesures sont toutes aussi précises qu'en absence de Li et K.

Dans le cas du Nickel ce rehaussement est beaucoup moins sensible et donc beaucoup moins gênant.

Nous n'avons pas constaté pourtant de pics caractéristiques de Li ou K superposés à ceux du Cobalt, les longueurs d'onde étant nettement différentes, ainsi que le montre le tableau ci-après.

Co		Ni		Li		K	
λ	s	λ	s	λ	s	λ	s
2407,3	0,09	2320	0,07	3232,6	10,2	4044,1	3,7
3044	1,5	3415	0,36			7664,9	0,01
3465,8	3,6	3515	0,8	6103,6	192	7699,0	0,03
3474	6,6	3524	0,36	6707,8	0,02		
3909,9	200	3624,7	38				

λ est exprimé en Angstrom

s est la sensibilité exprimée en ppm.

En conclusion nous retiendrons les avantages indéniables de cette méthode qui évite la séparation préalable de cations voisins au point de vue propriétés chimiques et la sensibilité intéressante.

Par contre les interférences doivent être préalablement déterminées et c'est un travail fastidieux. Cependant les résultats sont en général très bons.

I.2.4. - Dosages Radiochimiques

Nous avons, pour les éléments suivants : Co, Pr, Eu, Yb, pu opérer en Radiochimie du fait que ceux-ci sont émetteurs γ et que nous disposions d'un analyseur 800 canaux DIDAC (INTER-TECHNIQUE), relié à une sonde de Na I de forme cylindrique.

D'une façon générale nous avons toujours effectué nos mesures sur les pics caractéristiques de l'élément lorsqu'il est seul, et nous avons, pour les mélanges, opéré selon deux voies que nous allons exposer après les conditions communes à tous les essais.

I.2.4.1. - Technique de Mesures (Théorie)

Etant donné que nos phases tant minérale qu'organique ne pouvaient être ponctuelles, nous avons dû nous efforcer de

conserver la géométrie la plus rigoureusement identique que possible pour éviter toute cause d'erreur.

Ceci a été réalisé par l'emploi de petits béciers de 25 cm³ en pyrex de forme cylindrique. Nous avons sélectionné au pied à coulisse ceux qui avaient la même géométrie et le fond aussi plan que possible.

La position du bécier sous la sonde était repérée et par conséquent toujours la même, à la verticale de l'axe du cristal de Na I.

Nous nous proposons de montrer l'influence de l'épaisseur de la phase comptée sur le comptage final. Pour ce faire nous avons effectué quelques hypothèses afin de simplifier les calculs, et nous avons vérifié ensuite la valeur des formules obtenues avec des volumes différents de phase comptée.

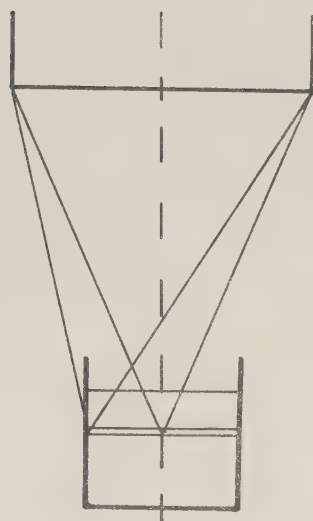
La forme de la phase comptée est un cylindre, solide dans le cas des nitrates alcalins refroidis, liquide pour la phase organique.

Nous allons émettre deux hypothèses :

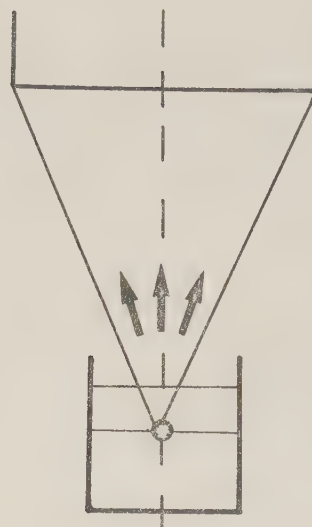
1 - La phase étant suffisamment éloignée de la sonde, tout point appartenant au volume infiniment petit représenté par un cylindre ayant pour section celle du bécier et pour épaisseur dx , voit la sonde sous le même angle solide.

2 - Tout cylindre infiniment mince défini précédemment et d'activité a peut s'assimiler à une source ponctuelle sans dimension mais de même activité placée sur son axe.

Nous schématisons ainsi ces deux hypothèses :

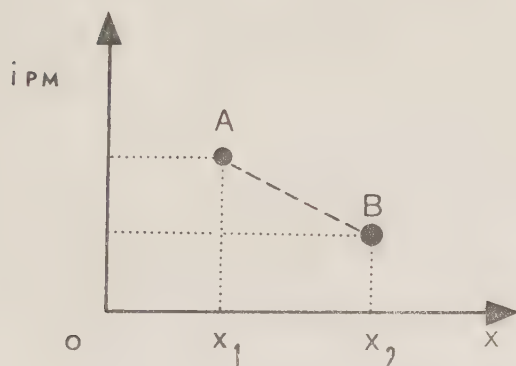


HYPOTHESE 1



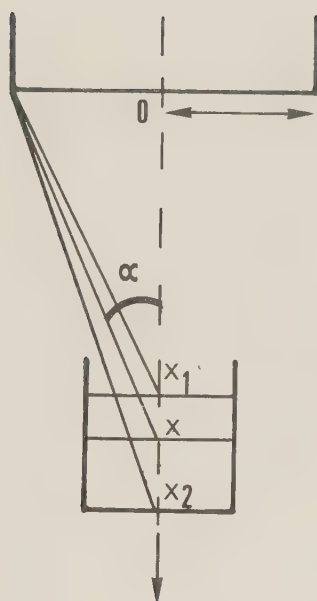
HYPOTHESE 2

De sorte que chaque "point" ainsi obtenu a la même activité mais la sonde reçoit plus de photons des points proches que de ceux qui sont éloignés. Ceci peut se traduire graphiquement :



X distance à la source

Nous faisons volontairement en pointillé la courbe AB car notre propos est justement d'en définir la forme approchée par la connaissance de l'activité liée à l'épaisseur de la phase organique.



Nous orientons l'axe orthogonal $\vec{Ox}$ à la section de la sonde. Le sens positif est choisi de la sonde vers la phase comptée. Comme nous avons ramené chaque cylindre d'épaisseur dx infiniment petite à un point situé sur l'axe $\vec{Ox}$ l'activité volumique a peut être assimilée à une activité linéaire λ

Par conséquent le nombre d'impulsions reçues par la sonde par unité de temps sera

$$dn = \lambda \cdot 2\pi (1 - \cos \alpha) dx$$

Si R est le rayon de la sonde (rayon utile du cristal de Na I) :

$$\cos \alpha = \frac{x}{(x^2 + R^2)^{1/2}}$$

Soit :

$$dn = \lambda 2\pi \left(1 - \frac{x}{(x^2 + R^2)^{1/2}}\right) dx \quad (I.1)$$

En intégrant (I.1) de x_1 à x_2 il vient

$$N = \int dn = \int \lambda 2\pi \left(1 - \frac{x}{(x^2 + R^2)^{1/2}}\right) dx$$

$$\text{ou} \quad N = \lambda 2\pi \left[(x_2 - x_1) - (x_2^2 + R^2)^{1/2} + (x_1^2 + R^2)^{1/2} \right] \quad (I.2)$$

Nous allons présenter une vérification expérimentale de (I.2). Nous avons utilisé un récipient identique pour toutes les mesures. Nous l'avons empli progressivement avec une phase organique radioactive résultant d'une extraction, car d'un emploi assez souple.

Le tableau suivant fournit les résultats obtenus.

Les valeurs caractéristiques de la géométrie sont :

$$x_2 = 60 \text{ mm} \quad R = 25 \text{ mm} \quad d_{\text{OMD}}^{25} = 1,065 \text{ g/cm}^3$$

S surface de base d'un b cher cylindrique : 855mm^2

TABLEAU

masse comptée	nombre d'imp. - sur 120s	Volume compté cm^3	$x_2 - x_1$	λ	N' (impulsions) sur 120 s	N'' (impulsions) sur 120 s
1,1936	8207	1,121	0,131	43700	9150	<u>8207</u>
4,6092	32975	4,330	0,506	83500	35200	31620
7,2925	54507	6,94	0,811	93900	56500	50600
9,6960	74100	9,10	1,065	98500	<u>74100</u>	66400
15,0080	122250	14,09	1,648	99000	114800	103000
18,9050	166200	17,75	2,075	104000	144100	129900
20,8126	186100	19,58	2,290	101900	159000	142900
22,3159	203400	20,95	2,450	101100	170600	153000
25,0070	237000	23,48	2,745	97500	190900	171700

Les valeurs de λ sont obtenues par (2). Elles s'expriment en impulsions pour 120 s par cm (nous n'avons pas jugé utile de les ramener à 1 s).

La colonne N' donne les comptages calculés proportionnellement à la masse si nous supposons que l'essai médian ($V = 9,10 \text{ cm}^3$) était exact.

Alors que la colonne N" donne les comptages calculés en supposant la masse la plus petite comme exacte.

Il est absolument évident que si les valeurs de N' et N" sont relativement semblables à celles expérimentales pour $V \leq 10 \text{ cm}^3$ il n'en est rien au-delà où l'écart est considérable.

La figure (I.2) montre le tracé de N', N" et du comptage réel en fonction de la masse comptée.

Il est clair que pour avoir les résultats les plus reproductibles qui soient, il faudra adopter lors de la comparaison des phases un volume aussi identique que possible.

Nous citerons ici qu'il est fait mention, dans le Vade Mecum du Technicien de PANNETIER (36) relatif à la Radiochimie, de calculs du même genre pour des sources non ponctuelles. En fait la résolution des équations de LAGRANGE qu'ils impliquent est sans doute plus rigoureuse mais inutiles dans notre cas. C'est pourquoi nous avons cru bon de développer succinctement un calcul approché adapté à nos propres conditions opératoires.

I.2.4.2. -- Partie pratique : technique des mesures

Compte-tenu de ce que nous venons d'exposer nous avons tenté d'opérer dans des conditions aussi rigoureusement identiques que possible.

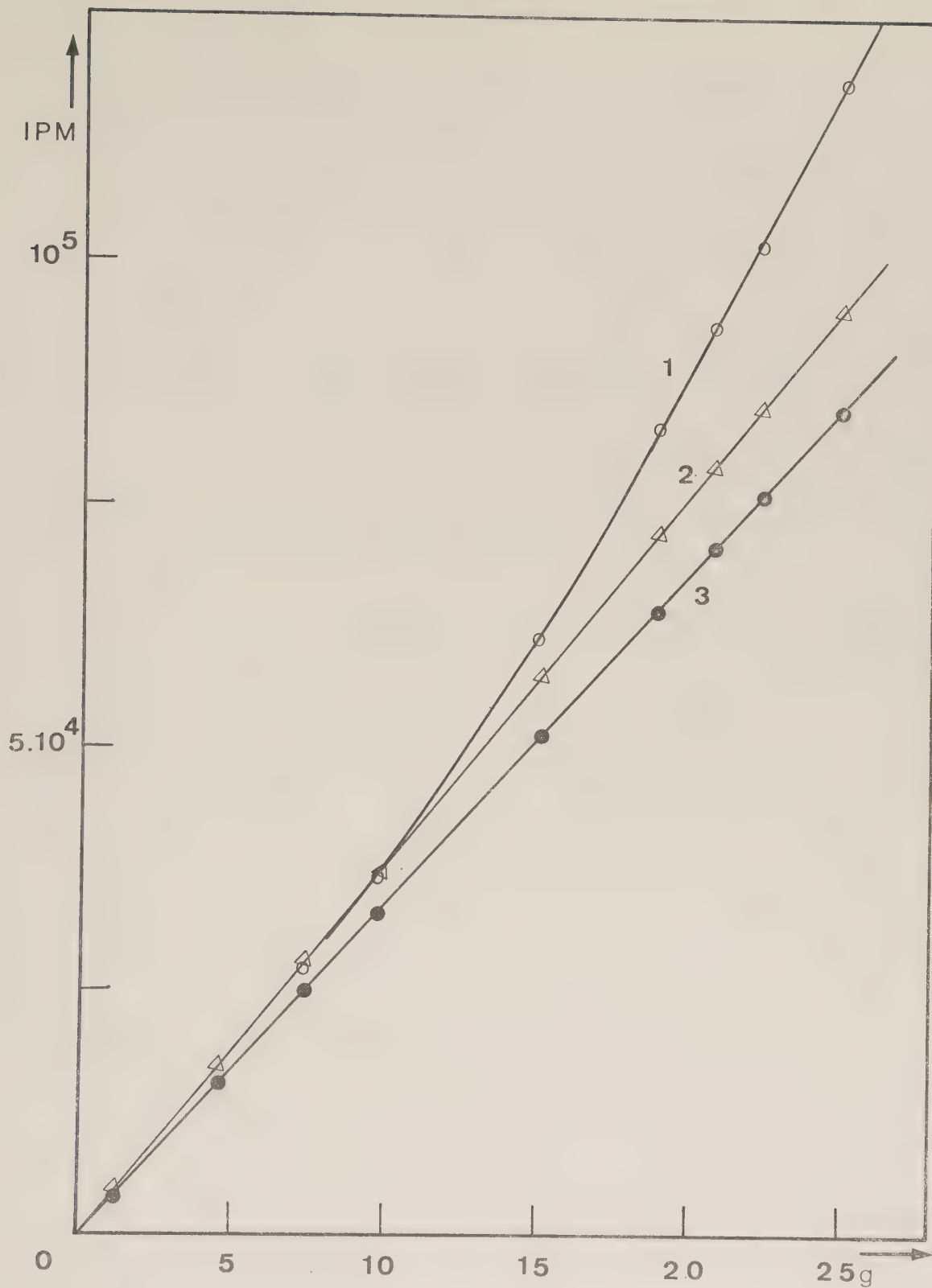


FIGURE : I.2.

COURBE 1. Comptages expérimentaux.
 COURBE 2. Calculs de la colonne N'.
 COURBE 3. Calculs de la colonne N''

En effet le DIDAC 800 canaux auquel nous n'avions pas adapté à l'époque de nos mesures le tiroir : A 15 stabilisateur de pics, ne donnait que des résultats à $\pm 0,5 \%$ par rapport à la moyenne des comptages sur un même échantillon.

La position des récipients cylindriques utilisés était parfaitement repérée en hauteur vis-à-vis de la sonde, et centrée sur l'axe. Nous avons choisi des béciers de 25 cm^3 (modèle courant en Pyrex) de 33 mm de diamètre.

Pour tester la constance du diamètre nous avons laissé solidifier dans un certain nombre des nitrates alcalins. Quand ceux-ci sont refroidis ils doivent coulisser parfaitement si nous retournons les béciers et s'éjecter sous forme de cylindres réguliers.

Le remplissage a également été constant. Les volumes prélevés étaient de 10 cm^3 sur les deux phases, à 160°C .

Au refroidissement les volumes varient légèrement mais nous pensons qu'il était difficile d'agir mieux car les nitrates alcalins doivent se manipuler rapidement.

De fait les masses obtenues et comptées n'ont jamais dépassé 1% d'erreur par rapport à la moyenne des pesées.

Les temps de comptage, ainsi que les pics comptés, ont été choisis en fonction des activités et des facultés de discrimination. Parfois même nous avons tenu compte du front Compton dont nous avons étalonné la valeur en fonction de la hauteur du pic enregistré.

Ce fut le cas lors de la séparation des terres rares.

Malgré l'épuration de l'OMD décrite précédemment, nous avons constaté qu'il était légèrement extracteur de ^{60}Co , mais pas des terres rares.

Nous avons tenu compte de ce phénomène et avons trouvé que le nombre d'impulsions était de 46 à 150 mm de la sonde, pour un gramme d'OMD et sur 300 secondes.

C'est dire si l'importance de cette correction n'était pas essentielle à nos essais. Nous en avons tenu compte surtout lors des partages faibles.

I.3. - Identification des formes extraites

Nous avons au cours de notre travail utilisé successivement le Cobalt II, le Nickel II et plusieurs terres rares, ainsi que les trois agents TPPO, TPAO, TOPO.

Il nous a semblé intéressant de consigner, dans ce chapitre des techniques expérimentales, les divers complexes décrits dans la littérature afin de posséder des éléments d'identification au cours de nos extractions.

Il se trouve que les méthodes de calculs que nous décrirons au chapitre II permettent de déterminer les formules des espèces extraites. Cependant si des méthodes telles que la spectrophotométrie peuvent être utilisées, elles ne doivent pas être négligées.

Par sa structure, le fluide OMD interdisait toute étude dans l'ultra-violet et l'infra-rouge, aussi nous sommes nous limités au visible de 400 à 800 nm.

I.3.1. - Complexes du Cobalt II

Les complexes du Co II et de la TPPO ont déjà été décrits. Ils cristallisent dans l'Ethanol (37-38-39). Nous avons calculé leur solubilité dans l'OMD à 160°C et nous rappelons celles du di-nitrate-bis-(oxyde de triphénylphosphine) Cobalt II et du di-chloro-bis-(oxyde de triphénylphosphine) Cobalt II (20)

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{TPPO})_2$ 0,0396 mole. l^{-1}

$\text{CoCl}_2(\text{TPPO})_2$ 0,0238 mole. l^{-1}

Avec la TPAO le dinitrato-bis-(oxyde de triphénylarsine) a également été synthétisé et décrit (38). Notre calcul relatif à sa solubilité à 160° dans l'OMD a donné (20)

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{TPAO})_2$ 0,0498 mole. l^{-1}

Avec la TOPO par contre nous n'avons pas trouvé de description du di-nitrato-bis-(oxyde de tri n-octylphosphine) Cobalt II, mise à part une étude dans l'Infra-rouge (48).

Par contre avec le Cobalt III plus utilisé en catalyse organique nous avons rencontré quelques descriptions (49-55).

Il est vrai que l'étude et la synthèse de la TOPO ne remontent qu'à 1955 (51).

Aussi avons-nous entrepris une étude plus sérieuse de la TOPO avec le Cobalt II, d'autant que nous voulions au chapitre III montrer clairement le champ d'application de nos méthodes de calculs du chapitre II. Il importait donc que nous puissions identifier de plusieurs façons les formes extraites.

Nous avons utilisé la méthode spectrophotométrique de YOE et JONES (44). Elle consiste à tracer l'évolution de l'absorption à une longueur d'onde donnée en fonction du rapport $(\text{TOPO})/(\text{Co})$. Lorsque ce rapport augmente le pic correspondant à Co^{2+} en solution dans la propanone se déplace de 530 nm à 560 nm. Il faut donc attribuer aux complexes apparus ce phénomène (figure I.3). Le rapport que nous avons obtenu par plusieurs séries de mesures a été de 2/1 qui indiquait la forme $\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{TOPO})_2$ (figure I.3 bis). Nous rejoignons par là les composés analogues du Cobalt II avec la TPPO et la TPAO.

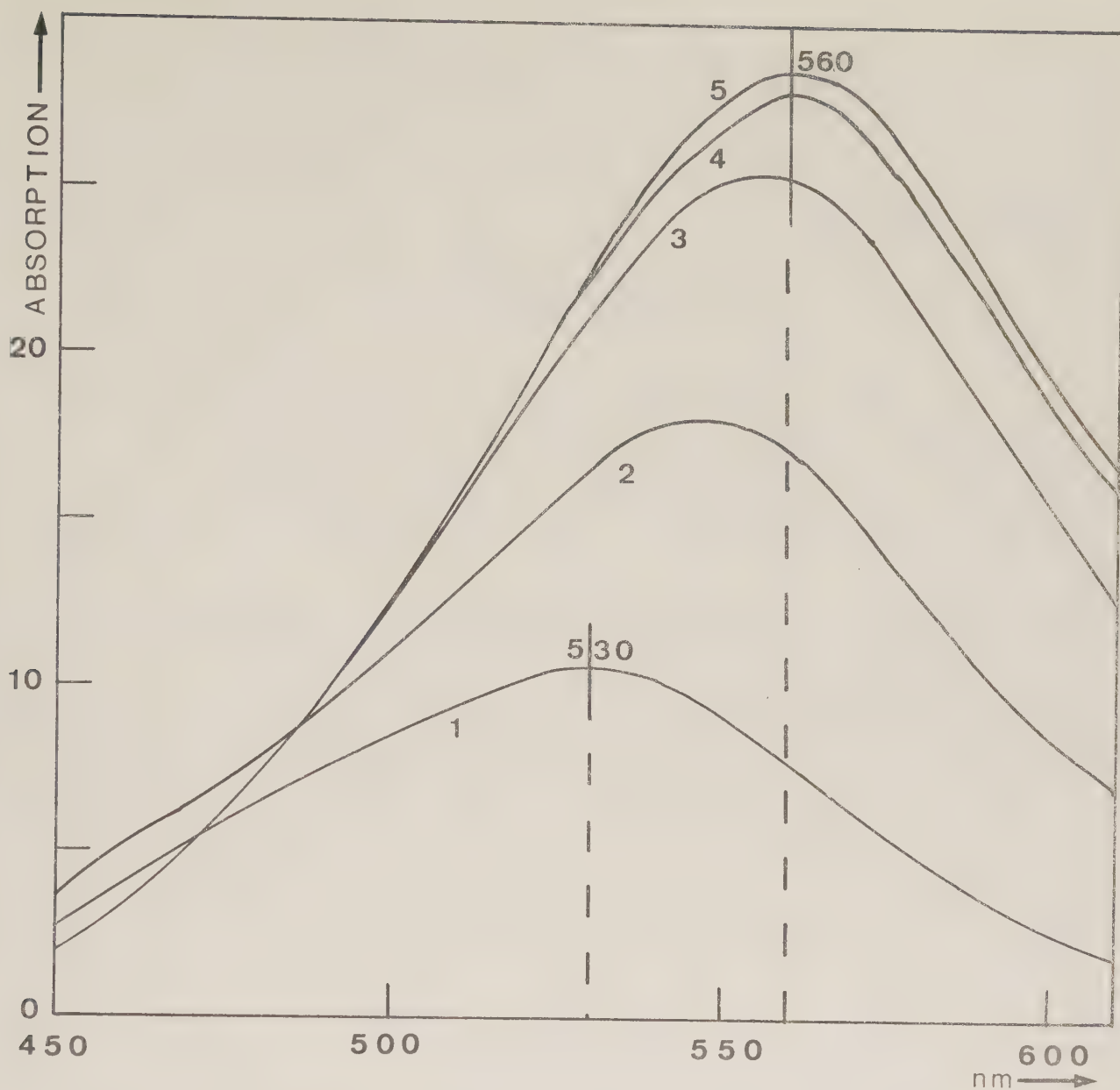


FIGURE : I.3.

Spectre de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ dans la propanone en présence de TOPO, selon :

Spectre	(Co) mole/l	TOPO mole/l
1	0.00419	0
2	0.000838	0.000787
3	0.000838	0.001574
4	0.000838	0.003184
5	0.000838	0.006296

Nous admettons donc l'équilibre :



et la constante :

$$K = \frac{(\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{TOPO})_2)}{(\text{Co}^{2+})(\text{NO}_3^-)^2(\text{TOPO})^2}$$

Nous donnons dans le tableau suivant (I.1) quelques uns de nos résultats et le calcul de K dans la propanone.

Nous constatons que K est grand, ce qui justifie l'emploi de la méthode de YOE et JONES (44).

TABLEAU I.1.

(Co^{2+}) initiale	(TOPO) initiale	$(\text{Co}^{2+})_1$ à l'équili	$(\text{Co}^{2+})_c$ complexé	$(\text{NO}_3^-)_1$ à l'équili	A	K
$8,38 \cdot 10^{-4}$	$7,87 \cdot 10^{-4}$	$4,95 \cdot 10^{-4}$	$3,43 \cdot 10^{-4}$	$9,9 \cdot 10^{-4}$	0,17	$7 \cdot 10^{13}$
"	$1,574 \cdot 10^{-3}$	$1,442 \cdot 10^{-4}$	$6,94 \cdot 10^{-4}$	$2,884 \cdot 10^{-4}$	0,25	$1,66 \cdot 10^{15}$
"	$3,148 \cdot 10^{-3}$	$0,412 \cdot 10^{-4}$	$7,97 \cdot 10^{-4}$	$0,824 \cdot 10^{-4}$	0,28	$1,17 \cdot 10^{15}$
"	$6,296 \cdot 10^{-3}$	$0,206 \cdot 10^{-4}$	$8,17 \cdot 10^{-4}$	$0,412 \cdot 10^{-4}$	0,285	$1,08 \cdot 10^{15}$

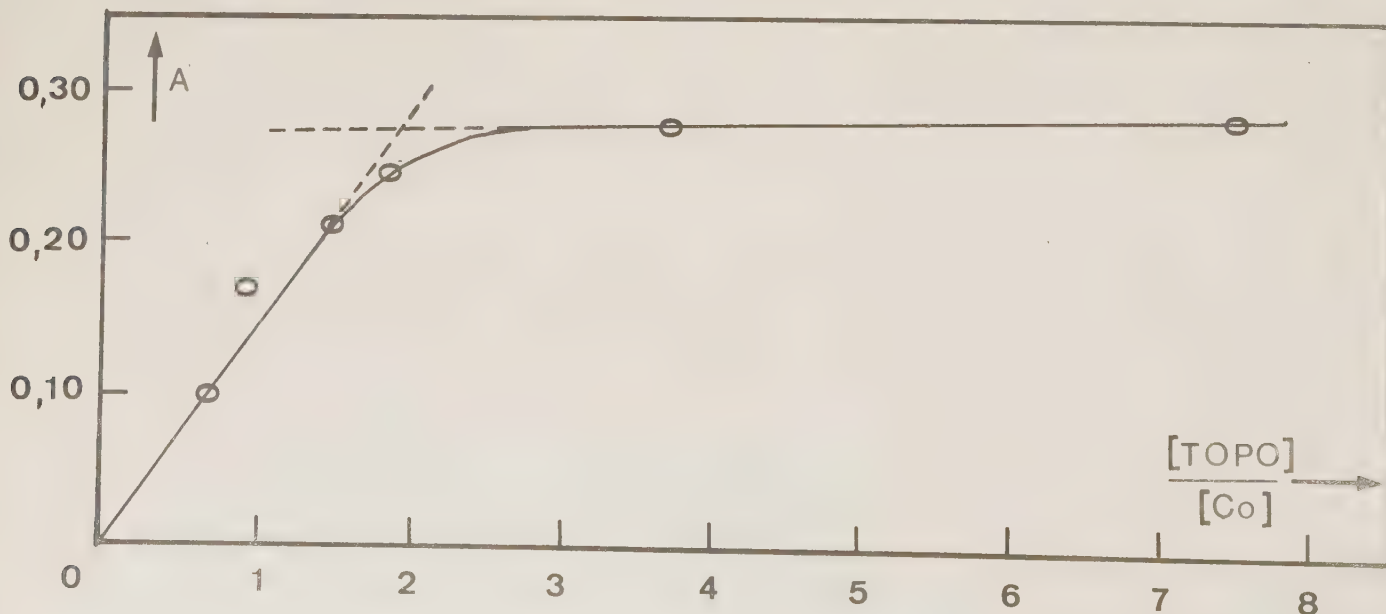


FIGURE: I.3 Bis

Enfin nous devons signaler la 1 phényl 1-3 Butanédione (ou Benzoyl acétone) que nous avons utilisé au chapitre VII.

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de complexe 1-2 avec le Cobalt II, par contre le Cobalt III a été étudié (100-101). Cependant avec Ni dans la propanone certains auteurs ont atteint la forme 1-2 (102). Des études de synergisme ont même été faites en présence de Pyridine (103). Enfin signalons que le complexe $\text{Co} (\text{C}_{10} \text{H}_9 \text{O}_2)_2$ peut se synthétiser -(104) d'où sont absents les ions nitrates.

Ceci explique sans doute les phénomènes particuliers que nous avons rencontrés au chapitre VII et sur lesquels nous reviendrons alors.

I.3.2. - Complexes du Nickel II

Dans notre présente étude nous testerons uniquement le Ni II avec la TOPO (Chapitre III). Des complexes du Nickel avec la TPPO et la TPAO ont déjà été décrits. Ils comportent deux molécules d'agents donneurs par atome métallique central (52-53-54-37). Avec la TOPO il semble qu'aucune étude de complexe di nitrato bis (TOPO) Nickel II ait été faite. Tout au plus avec les halogènes ont été décrits $\text{NiCl}_2 (\text{TOPO})_2$ (55) et $\text{NiBr}_2 (\text{TOPO})_2$ (56).

Nous n'avons pas cherché à préciser davantage la structure du complexe di-nitrato-bis-(TOPO) Nickel II, laissant aux seuls calculs le soin d'en définir la formule exacte. Cependant il doit être analogue à celui du Cobalt.

I.3.3. - Complexes des terres rares

Les terres rares ont fait l'objet de nombreuses études en extraction à partir de solutions aqueuses avec les agents TPPO, TPAO, et TOPO en particulier.

Nous allons successivement étudier chaque agent.

I.3.3.1. -- Complexes avec la TPPO

Les nitrates de lanthanides et la TPPO donnent plusieurs complexes de formules diverses. Ils ont été décrits par COUSINS et HART (57)(58). Il ressort de ces articles que selon le mode opératoire dans l'éthanol, la propanone, le tétrahydrofurane et le trichlorométhane, les traitements thermiques appliqués et les rapports stoechiométriques initiaux, les nombres de molécules d'agent complexant liés à l'atome métallique peuvent prendre les valeurs 2, 3 et 4. Les structures ont été établies par IR ou RMN (58) mais nous savons que dans l'OMD nous ne pourrions utiliser ces méthodes. Dans ces conditions nous pouvons nous attendre à extraire plusieurs formes pour les terres rares et seul les calculs du chapitre II nous permettront de les déceler à 160°C.

I.3.3.2. -- Complexes avec la TPAO

D'une façon analogue à la précédente les complexes halogénés ont été décrits (59) mais pas ceux comportant des anions nitrates. Nos tentatives de synthèses n'ont pas conduit à des résultats intéressants (tableau I.2).

I.3.3.3. -- Complexes avec la TOPO

Les terres rares ont été assez étudiées ces dernières années, surtout dans des extractions liquide-liquide "classiques", avec la TOPO et d'autres agents complexants susceptibles de fournir un phénomène de synergisme important.

Plusieurs terres rares, dont Eu et Er, ont ainsi été testées par le mélange Thénol trifluoroacétone, TOPO (50-60-61), et par le couple Trilaurylamine TOPO (62). Les complexes contenant des ions nitrates exclusivement, pour neutraliser la charge du métal, ont été étudiés entre Kérosène et HNO_3 0,3 M.

Les auteurs (63) ont abouti à la formule générale
 $M(NO_3)_3 (C_nH_{2n-1})_3PO_4$ avec $n = 7, 8, 9$.

Pour résumer le comportement des terres rares avec les agents TPPO, TPAO, et TOPO nous dirons qu'il ressort des études effectuées que l'influence des conditions opératoires est importante.

Les rapports métal sur agent complexant varient de 1 à 1/4 et l'identification de formes extraites à 160°C dans les polyphényles par comparaison avec des complexes synthétisés à 20-25°C semble très aléatoire.

Le tableau I.2 décrit quelques uns de nos essais de synthèses dans l'éthanol à température ordinaire. Nous les avons préparés pour chercher leurs bandes caractéristiques dans le visible mais nous n'avons jamais obtenu que le spectre du métal en solution.

C'est pourquoi seuls les calculs nous permettront d'atteindre les formes, à défaut des structures des complexes extraits.

TABLEAU I.2

M	L	ML ₂ (NO ₃) ₃		ML ₃ (NO ₃) ₃		RESULTATS	
		% C	% H	% C	% H	% C	% H
Nd	TPPO	48,70	3,38	55,60	3,86	49,20	3,42
Nd	TPAO	44,40	3,08	50,00	3,47	44,63	3,15
Gd	TPPO	48,00	3,34	55,10	3,82	55,92	3,96
Gd	TPAO	43,80	3,04	49,60	3,44	49,82	3,50
Er	TPPO	47,50	3,30	54,60	3,79	54,50	3,69
Er	TPAO	43,40	3,01	49,20	3,42	52,87	3,60

I.4 - Conclusion

Nous venons d'exposer le mode opératoire que nous avons suivi au cours de ce travail ainsi que les méthodes analytiques utilisées.

Nous nous sommes toujours efforcés d'appliquer celles qui nous semblaient le mieux adoptées au système en fonction des concentrations initiales, et des limites de sensibilité et de précision.

Sans doute l'usage des traceurs radioactifs est-il le meilleur moyen pour opérer en solution très diluée. Mais devant la diversité des complexes extraits, surtout avec les terres rares, dans les solvants organiques classiques nous n'avons jamais voulu nous limiter à la seule étude en solution très diluée pour couvrir un domaine plus vaste et suivre ainsi l'évolution des formes s'il en advenait ainsi. Cette remarque justifie l'usage que nous avons fait des méthodes spectrophotométriques, classique dans le visible, et d'absorption atomique. Malheureusement ce dernier procédé est peu sensible avec les terres rares et nous avons dû y renoncer dans ce cas. Par contre avec le Cobalt II et le Nickel II les résultats ont été satisfaisants.

Il ressort néanmoins de cet exposé des identifications que la transposition de résultats acquis dans des conditions bien particulières aux conditions non moins particulières du système eutectique $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ - Polyphényles à 160°C demeure aléatoire et ne peut servir que d'apport initial destiné à orienter le sens de nos déterminations. Nous ferons davantage confiance aux résultats des calculs qu'aux analogies possibles qui pourraient en découler.

CHAPITRE II

METHODES DE DETERMINATIONS DES FORMES DES COMPLEXES EXTRAITS

ET DE LEUR CONSTANCE D'EQUILIBRE D'EXTRACTION

I - INTRODUCTION

Toutes nos études ayant porté sur le partage de cations métalliques entre l'eutectique $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ à 160°C et des polyphényles au moyen d'agents complexants organophosphorés ou azotés il nous a paru judicieux de regrouper dans un chapitre préliminaire les méthodes de calcul que nous avons utilisées pour l'étude de chaque agent d'extraction.

D'emblée nous pouvons remarquer que de nombreux calculs relatifs aux extractions liquide-liquide décrites dans la littérature ont été établies pour des systèmes à deux phases non miscibles, aqueuse et organique, où le facteur pH est particulièrement important. Or ce facteur n'intervient pas dans notre système, nos équilibres d'extraction pouvant se traduire par l'équation du type :



avec la convention d'écriture suivante :

M^{n+} : cation en solution dans le sel fondu

L : agent complexant neutre en solution dans la phase organique.

Dans certains cas simples, unicité de la forme extraite par exemple, ce qui en fait est délicat à affirmer à priori, plusieurs possibilités de résolution de tels systèmes ont déjà été proposées. Récemment une brève revue de SPECKER (41) a été publiée à ce propos. C'est ainsi que lorsque cela s'est avéré possible nous avons utilisé la méthode logarithmique, courante et commode, de BENT et FRENCH (42) pour déterminer la forme extraite et sa constante d'équilibre d'extraction. Mais, étant données les limitations de cette méthode que nous

discuterons, nous avons cherché à présenter une exploitation des données expérimentales qui soit plus sûre et plus générale que les méthodes énumérées par SPECKER (45).

Avant de présenter le développement des calculs, précisons que tous les auteurs n'adoptent pas la même définition du coefficient de partage. Selon FREISER (7) celui-ci est égal au rapport des activités du cation métallique dans les deux phases à l'équilibre, tandis que selon SPECKER et KETTRUP (41) il fait intervenir le nombre d'atomes métalliques présents dans les complexes, si bien que, si les équilibres successifs suivant coexistent :



La première définition donnera :

$$D = \frac{\sum \text{Concentration en M en phase organique}}{\sum \text{Concentration en M en phase minérale}} \quad (\text{II-1})$$

tandis que la seconde, obligée de faire intervenir le nombre a ne peut donner que des coefficients partiels par complexe :

$$D_{\text{partiel}} = \frac{(M_a A_{ma} L_n)}{(M)^a} \quad (\text{II-2})$$

pour a , m et n supposés fixes et connus.

Il est donc évident que pour tout système impliquant une multiplicité des complexes extraits, seule (1) fournira l'expression générale et exacte de la succession des partages. C'est celle que nous adopterons. Le coefficient D aura pour expression :

$$D = \frac{\sum_1^a a (M_a A_{ma} L_n)_{\text{org}}}{\sum_1^b b (M)_{\text{aq}}} \quad (\text{II-3})$$

Le dénominateur traduit le fait que le cation métallique peut se trouver sous forme de complexes polynucléaires en phase aqueuse sur lesquelles nous n'avons à priori aucun renseignement.

Dans les sels fondus les formes sous lesquelles le cation métallique se présente peuvent dépendre du solvant. Par exemple avec les sels libérant des anions chlorures, des chlorocomplexes peuvent apparaître. Dans les nitrates alcalins fondus il arrive également, pour les cations multichargés tels les lanthanides, que nous trouvions des espèces intermédiaires entre M^{m+} et $M(NO_3)_m$ (43). Néanmoins des espèces polynucléaires sont rares et nous n'en avons pas décelé dans l'eutectique $LiNO_3-KNO_3$ à 160° , dans nos conditions opératoires et avec Co II, Ni II et quelques terres rares. Dans ces conditions le dénominateur de (3) devient tout simplement (M^{m+}) .

Précisons également que nous avons opéré au cours de notre étude dans deux domaines de concentration en métal :

— soit en solution diluée : $(M^{m+})_{\min} \leq 10^{-4}$ mole/l

— soit en solution de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-3} mole/l

Nous affecterons les indices "min" et "org" aux espèces se trouvant respectivement en phase minérale ou en phase organique.

II.1 - La méthode logarithmique

Dans ces conditions nous définissons $K_{a,n}$ comme la constante d'équilibre relative à un couple de valeurs (a,n). a et n sont entiers, positifs.

$$K_{a,n} = \frac{(M_a(NO_3)_{ma} L_n)_{org}}{(M^{m+})_{min}^a (L_1)_{org}^n} \quad (II-4)$$

avec $(L_1)_{org}$: concentration en agent libre en phase organique.

Rappelant que nous avons adopté :

$$D = \frac{\sum (M)_{org}}{\sum (M)_{min}} \quad (II-5)$$

et nous souvenant de (4) nous écrivons :

$$(M)_{org} = \sum_1^a a (M_a(NO_3)_{ma} L_n)$$

ou encore $(M)_{org} = \sum_1^a \sum_1^n a (M)_{min}^a (L_1)_{org}^n K_{a,n} \quad (II-6)$

Ainsi l'expression de D sera :

$$D = \sum_1^a \sum_1^n a (M)_{min}^{a-1} (L_1)_{org}^n K_{a,n} \quad (II-7)$$

L'application directe à l'expression (7) de la méthode logarithmique, étude de $\log D$ en fonction de $\log(L_1)_{org}$, n'est pas convenable. Par contre elle peut le devenir pour un couple unique de valeurs a, n , c'est à dire pour une seule espèce extraite.

Dans ce cas particulier (7) se réduit à :

$$D = a (M)_{min}^{a-1} (L_1)_{org}^n K_{a,n} \quad (7 \text{ bis})$$

La méthode logarithmique porte alors sur la fonction :

$$\log D = \log a + (a-1)\log(M)_{min} + n\log(L_1)_{org} + \log K_{a,n} \quad (II-8)$$

En écrivant que $a K_{a,n}$ est une constante A il vient :

$$\log D = \log A + (a-1)\log(M)_{min} + n\log(L_1)_{org} \quad (II-8 \text{ bis})$$

$(M)_{\min}$ est déterminé expérimentalement, a, n et A sont inconnus et ne sont accessibles que dans la mesure où $(L_1)_{\text{org}}$ peut être évalué. Ceci est possible si nous opérons avec des concentrations initiales en métal qui soient négligeables devant la concentration totale en agent complexant neutre, c'est à dire si $(L_1)_{\text{org}} = (L_T)_{\text{org}}$.

Dans le cas contraire une méthode analytique est nécessaire pour déterminer ces valeurs, ou bien il est encore possible d'y accéder par calcul en faisant des hypothèses sur les valeurs de a et de n . (a est souvent égal à 1).

II.1.1 - Cas où $a = 1$, n est quelconque.

Nous constatons que (7 bis) devient :

$$D = K_{a,n} (L_1)_{\text{org}}^n$$

et que (8 bis) devient :

$$\log D = \log K_{a,n} + n \log (L_1)_{\text{org}} \quad (\text{II-9})$$

La représentation graphique de $\log D = f(\log(L_1)_{\text{org}})$ doit fournir une droite de pente n et d'ordonnée à l'origine $\log K_{a,n}$. Pour évaluer $(L_1)_{\text{org}}$ il suffit de prendre successivement n égal à 1, 2, 3 Si $(M)_{\min}^0$ (concentration initiale) n'est pas négligeable nous constatons que (9) donne une droite pour la seule valeur de n convenable. Mais l'étendue du domaine à étudier n'est pas connue et il faut avoir soin de ne pas généraliser trop hâtivement la conclusion.

II.1.2 - Cas où a et n sont quelconques.

Supposant toujours que le complexe est unique et opérant cette fois de façon à connaître parfaitement

(L_1) c'est l'expression de (8 bis) qui est traduite graphiquement. Il s'agit d'une courbe et non d'une droite dans ce cas précis.

Il est encore possible de déterminer a et n .

Si $D \rightarrow 0$, l'extraction est faible et $(M)_{\min} \approx (M)_{\min I}^0$

Dans ces conditions (8 bis) se réduit à :

$$\log D = \log B + n \log (L_1)_{\text{org}} \quad (\text{II-10})$$

avec $\log B = \log A + (a-1) \log (M)_{\min I}^0$

La courbe admet une direction asymptotique de pente n .

Si $D \rightarrow \infty$, c'est à dire pour les valeurs élevées, $(M)_{\text{org}}$ devient sensiblement invariant et maximum. Alors en considérant (8 bis) et en remplaçant $(M)_{\min}$ par $(M)_{\text{org}} \cdot D^{-1}$ nous avons :

$$\log D = \log A + (a-1) \log \frac{(M)_{\text{org}}}{D} + n \log (L_1)_{\text{org}}$$

soit encore :

$$\log D = \frac{1}{a} (\log A + \log (M)_{\text{org}} + n \log (L_1)_{\text{org}}) \quad (\text{II-11})$$

La courbe représentative de (11) admet une direction asymptotique de pente $\frac{n}{a}$. Il est donc théoriquement possible, pour un complexe unique dont a et n sont inconnus, de calculer leurs valeurs de $K_{a,n}$. Malheureusement il faut poursuivre les investigations dans des domaines où D est soit élevé, soit faible, et ces domaines sont manifestement les plus délicats quelle que soit la méthode analytique la plus adaptée au système. Finalement ces déterminations par la méthode logarithmique de a, n et $K_{a,n}$ sont à notre avis difficiles.

Pour conclure nous dirons que cette méthode est loin d'être générale et surtout qu'elle laisse pour des concentrations non négligeables des possibilités d'erreurs certaines. Or l'étude des formes extraites est souvent conduite à partir de solutions diluées et concentrées pour suivre leur évolution le cas échéant, et si les solutions diluées ne présentent que rarement des problèmes, les solutions concentrées en soulèvent plusieurs dont l'essentiel demeure la connaissance de $(L_1)_{org}$. Ce problème subsistera si nous choisissons d'autres méthodes décrites (41) comme la méthode de la droite d'ASMUS (46) par exemple.

Dans notre cas particulier, ne pouvant doser les agents demeurés libres en solution dans les polyphényles à 160°C nous avons cherché d'autres méthodes qui évitent cet inconvénient.

II.2 - La méthode directe.

Nous avons proposé la méthode directe en 1969, appliquée aux extractions de terres rares (47). Cette méthode est générale. Elle permet en quelques points de délimiter le domaine intéressant des études à effectuer et surtout permet de s'apercevoir de l'unicité ou de la multiplicité des formes extraites.

Dans tous les calculs qui suivront nous avons adopté les notations suivantes :

$(L_T)_{org}$	concentration totale initiale en agent L en phase organique
$(L_c)_{org}$	concentration en agent complexé en phase organique
$(L_1)_{org}$	concentration en agent libre en phase organique

V_o	volume de la phase organique
V_m	volume de la phase minérale
$(M)_{\min}^o$	concentration initiale du cation en phase minérale
$(M)_{\text{org}}$	concentration du métal en phase organique, à l'équilibre
$(M)_{\min}$	concentration du métal en phase minérale, à l'équilibre
ρ	défini par $\rho = V_m \cdot V_o^{-1} (M)_{\min}^o$
α	identique à $(M)_{\text{org}}$. (Pour simplifier les formules)
$K_{a,n}$	constante d'équilibre du complexe

La "méthode directe" va consister à analyser les variations de la fonction $(L_T)_{\text{org}} = f(\alpha)$. Elle permet d'éliminer le paramètre $(L_1)_{\text{org}}$ qui, nous l'avons vu, n'est pas toujours directement accessible.

L'étude sera à nouveau subdivisée en deux parties : le couple a,n est unique ou au contraire nous avons un certain nombre de couples a,n , traduisant la présence de plusieurs complexes.

II.2.1 - Cas où le couple (a,n) est unique.

II.2.1.1 - Exposé des calculs

L'équation de la réaction d'extraction sert ici de donnée initiale, ainsi que (5).

Nous écrivons qu'à l'équilibre atteint :

$$(L_T)_{\text{org}} = (L_c)_{\text{org}} + (L_1)_{\text{org}} \quad (\text{II.12})$$

Nous évaluons successivement $(L_c)_{\text{org}}$ et $(L_1)_{\text{org}}$
Puisque (a,n) est unique :

$$(L_c)_{\text{org}} = n (M_a(\text{NO}_3)_{\text{am}} L_n)$$

et

$$\alpha = a (M_a(\text{NO}_3)_{\text{am}} L_n)$$

si bien que :

$$(L_c)_{org} = \frac{n}{a} \alpha \quad \text{II.13}$$

Dans ces conditions $(L_1)_{org}$ s'exprime aussi en fonction de a et n car portant de (4) nous avons :

$$(L_1)_{org} = \frac{\alpha \cdot a^{-1}}{K_{a,n} (M)_{min}^a}$$

Nous écrivons $(M)_{min}^a$ sous une autre forme :

$$(M)_{min}^a = \left(\frac{V_o}{V_m} (p - \alpha) \right)^a$$

donc

$$(L_1)_{org} = \left[\frac{\alpha}{a K_{a,n} V_o^+ V_m^{-a} (p - \alpha)^a} \right]^{1/n} \quad \text{II.14}$$

Reportant (13) et (14) dans (12) nous éliminons les paramètres $(L_c)_{org}$ et $(L_1)_{org}$. Nous obtenons :

$$(L_T)_{org} = \frac{n\alpha}{a} + \left[\frac{\alpha}{a K_{a,n} V_o^a V_m^{-a} (p - \alpha)^a} \right]^{1/n}$$

En faisant remarquer que pour un système où le couple a, n est unique le facteur $a K_{a,n} V_o^a V_m^{-a}$ est constant, posé égal à A^{-n} nous pouvons écrire :

$$(L_T)_{org} = \frac{n}{a} \alpha + A \left[\frac{\alpha}{(p - \alpha)^a} \right]^{1/n} \quad \text{II.15}$$

Nous obtenons ainsi une relation exploitable entre $(L_T)_{org}$ et α , qui sont deux variables parfaitement déterminées, l'une $(L_T)_{org}$ étant connue initialement et l'autre, α , étant accessible par l'expérience avec une bonne précision.

Le tracé graphique de $(L_T)_{org} = f(\alpha)$ donne une courbe qui pour α tendant vers p présente une asymptote verticale. Pour des raisons de commodité nous préférons toujours représenter $\alpha = g((L_T)_{org})$ qui est symétrique de la première par rapport à la première bissectrice du premier cadran.

La figure II.1 montre la confrontation des deux tracés.

Nous nous proposons donc d'étudier du point de vue mathématique les variations de $(L_T)_{org}$ quand varie dans l'intervalle $[0, e]$.

La dérivée première s'écrit :

$$\frac{d(L_T)_{org}}{d\alpha} = \frac{n}{a} + A \frac{e + [a-1]\infty}{n \frac{n-1}{n} [e - \infty] \frac{a+n}{n}} \quad (II.16)$$

Le tableau ci-après résume les valeurs de la pente à l'origine lorsque $\alpha \rightarrow 0$.

a	n	$\frac{d(L_T)_{org}}{d\alpha}$	$\frac{d\alpha}{d(L_T)_{org}}$
1	1	$1 + \frac{A}{e}$	$\left[1 + \frac{A}{e}\right]^{-1}$
1	>1	∞	0
>1	1	$\frac{1}{a} + A \frac{1}{e^a}$	$\left[\frac{1}{a} + A \frac{1}{e^a}\right]^{-1}$
>1	>1	∞	0

Nous donnons également la pente inverse qui correspond à la courbe $\alpha = g([L_T]_{org})$.

Il est donc visible d'après ce tableau que la courbe obtenue pour $\alpha \rightarrow 0$, donc $D \rightarrow 0$ peut renseigner sur a et n selon que la pente est nulle ou différente de zéro à l'origine.

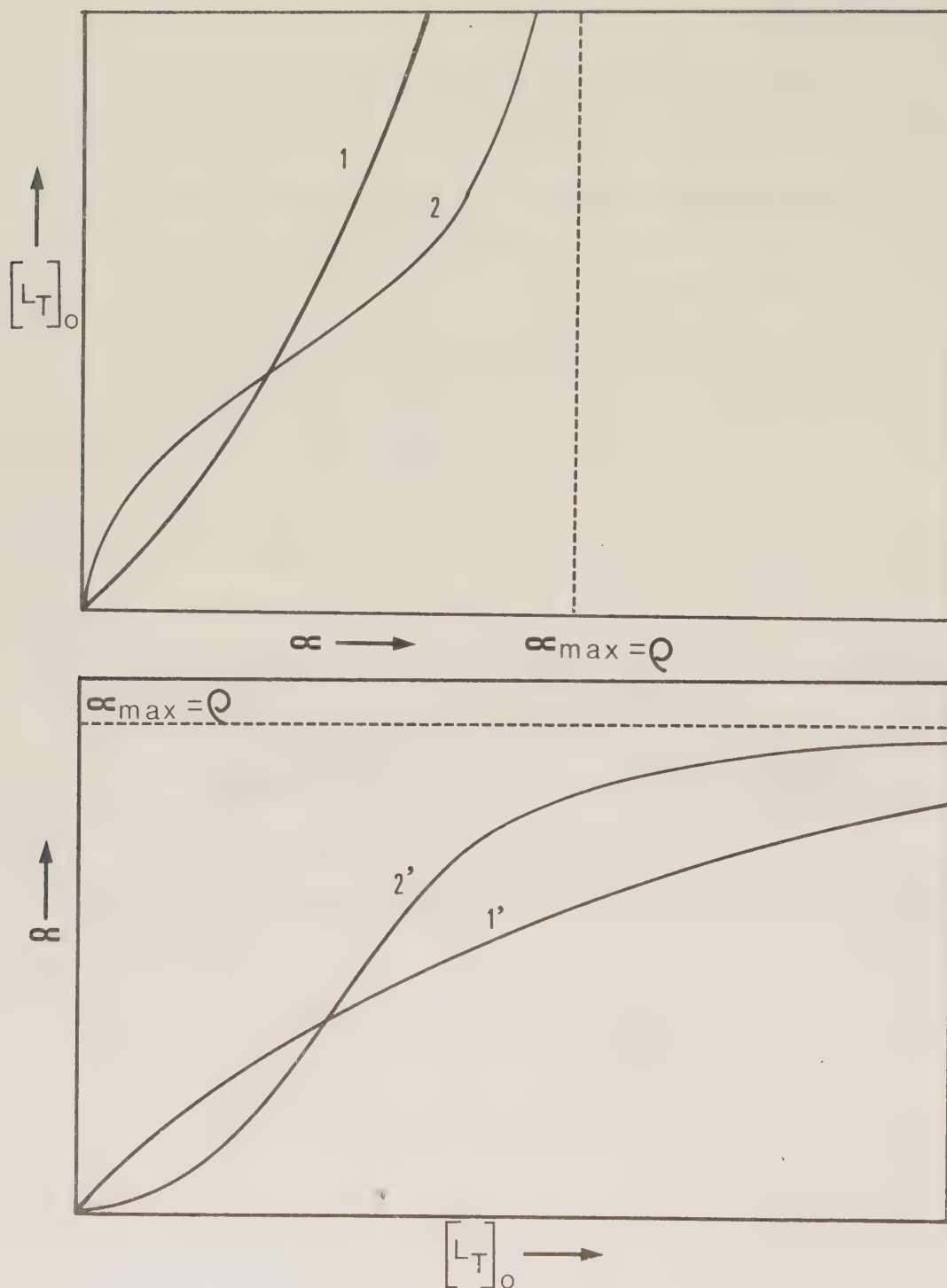


FIGURE : II.1.

Exemples de courbes représentatives des fonctions $\alpha = f([L_T]_{\text{org}})$. Courbe 1 les valeurs de a et n sont supérieures ou égales à 1. Courbe 2, $a = 1$ et n est supérieur à 1.

La dérivée seconde s'écrit :

$$\frac{d^2(L_T)_{org}}{d\alpha^2} = \left[\frac{A}{n^2 \frac{2n-1}{\alpha^n} [e^{-\alpha}]^{\frac{a+2n}{n}}} \right] \left[\alpha^2(a-1)(a+n-1) + 2e^{-\alpha}(a+n-1) - (n-1)e^2 \right]$$

Nous constatons que pour $\alpha \neq 0$ ou $\alpha \neq e$ le dénominateur de (17) n'est jamais nul. La présence de points d'inflexion est donnée par l'étude du polynôme P du second degré en α :

$$P = \alpha^2(a-1)(a+n-1) + 2e^{-\alpha}(a+n-1) - (n-1)e^2$$

Comme a et n sont des entiers positifs, le discriminant n'est jamais nul. Seule la racine positive convient :

$$\alpha = \frac{-(a+n-1) + \left[(a+n-1)^2 + (a-1)(n-1)(a+n-1) \right]^{\frac{1}{2}}}{(a-1)(a+n-1)}$$

La condition de validité de (18) est $a \neq 1$.

Le tableau ci-dessous donne la valeur de α au point d'inflexion.

a	n	Valeur de α
1	1	pas de valeur
> 1	1	0
> 1	> 1	une valeur
1	> 1	une valeur *

*. Le cas où $a = 1$, $n > 1$ ne se traite pas à partir de P. En effet nous avons alors :

$$P' = 2e^{-\alpha n} - (n-1)e^2$$

qui conduit à :

$$\alpha = \frac{n-1}{2n} \rho \quad (19)$$

Nous obtenons donc les résultats suivants :

- les courbes pour lesquelles la valeur de a sera 1 et celle de $n > 1$, auront un point d'inflexion donné par (19).
- les courbes ayant $a > 1$ et $n = 1$ par contre n'en auront pas.
- les autres cas se traiteront avec P.

Les études des dérivées première et seconde permettent à partir de la courbe obtenue directement en portant α en fonction de $(L_T)_{org}$, de savoir à quel couple (a,n) correspond l'espèce extraite.

II.2.1.2 - Discussion de la méthode directe pour le couple (a,n) unique.

Il nous a paru essentiel de souligner l'importance des conditions initiales, surtout lorsque nous avons opéré à partir de solutions concentrées en métal (10^{-2} à $10^{-3}M$). En effet comme nous allons le voir il importe de savoir quels sont les domaines d'étude et les conditions initiales les plus aptes à permettre la résolution du système étudié et qui éviteront dans le cas de plusieurs formes extraites de se placer dans le domaine qui fournit à coup sur une ambiguïté de résolution et entraîne des conclusions erronées.

Nous avons choisi de traiter séparément les couples $(1,n)$ où $a = 1$, et les couples $(a,1)$ où $n = 1$. Nous noterons que l'étude des couples (a,n) où $n = 2,3...$ est analogue à celle des couples $(a,1)$.

Nous avons, dans tous les calculs qui suivront, supposé avoir réunis des résultats expérimentaux préliminaires dans le domaine où $\alpha = 0,25 \rho$ qui correspond au point d'inflexion du couple (1-2) (expressions (15)(19)). Pour ce point particulier une valeur arbitraire de $[L_T]_{org}$ a été choisie autorisant les formes où $n = 2, 3$ et 4 .

II.2.1.2.1 - Couples (1-n)

Soient les conditions initiales suivantes :

$$\rho = 0,1 \text{ mole.l}^{-1} \quad V_o = V_m \text{ pour simplifier}$$

et $(L_T)_{org} = 0,11 \text{ mole.l}^{-1}$ pour la valeur particulière
 $\alpha = 0,25 \rho$

C'est une étude en solution concentrée qui permet de préciser les formes extraites dans de telles conditions opératoires, d'en étudier éventuellement les spectres et parfois de précipiter après séparation certaines espèces. Elle ne dispense pas d'une étude en solution diluée mais elle lui est complémentaire.

Etant dans un cas (1,n) supposé à priori unique nous appliquons la relation (15) afin de calculer et tracer les courbes susceptibles d'être obtenues avec $n = 2, 3$ et 4 . Les valeurs de A_n de (15) seront, avec les hypothèses initiales :

$$A_2 = 0,1040 \quad A_3 = 0,0505 \quad A_4 = 0,01315$$

Le tableau II.1 fournit les valeurs de $(L_T)_{org}$ obtenues pour des valeurs de α imposées.

TABLEAU II.1

$\frac{\alpha}{\rho}$	$(L_T)_{org}$ si $n=2$	$(L_T)_{org}$ si $n=3$	$(L_T)_{org}$ si $n=4$
0,10	0,0546	0,0543	0,0476
0,20	0,0920	0,0918	0,0893
0,25	0,1100	0,1100	0,1100
0,30	0,1281	0,1282	0,1307
0,40	0,1649	0,1641	0,1719
0,50	0,2040	0,2050	0,2131
0,60	0,2472	0,2378	0,2545
0,70	0,2989	0,2770	0,2962
0,80	0,3860	0,3201	0,3386
0,90	0,4920	0,3750	0,3828
0,95	0,6430	0,4196	0,4075

La figure II.2. représentant le tracé des courbes $\alpha = f((L_T)_{org})$ montre assez nettement qu'il est difficile de trancher sur la valeur de n , quoique $n = 2$ puisse se déceler pour $\frac{\alpha}{\rho} > 0,8$. Or ces courbes sont établies à priori, à partir de quelques données expérimentales autour de $\alpha = 0,25\rho$. Elles indiquent donc que les conditions opératoires initiales sont mauvaises et qu'elles conduiront assurément à une courbe pour laquelle la valeur de n ne pourra se déterminer. Ceci est le fait dominant de la méthode directe.

La modification d'une donnée ou de plusieurs est alors l'opération la plus judicieuse à effectuer. En effet les valeurs de A_2 , A_3 et A_4 ne sont pas modifiées

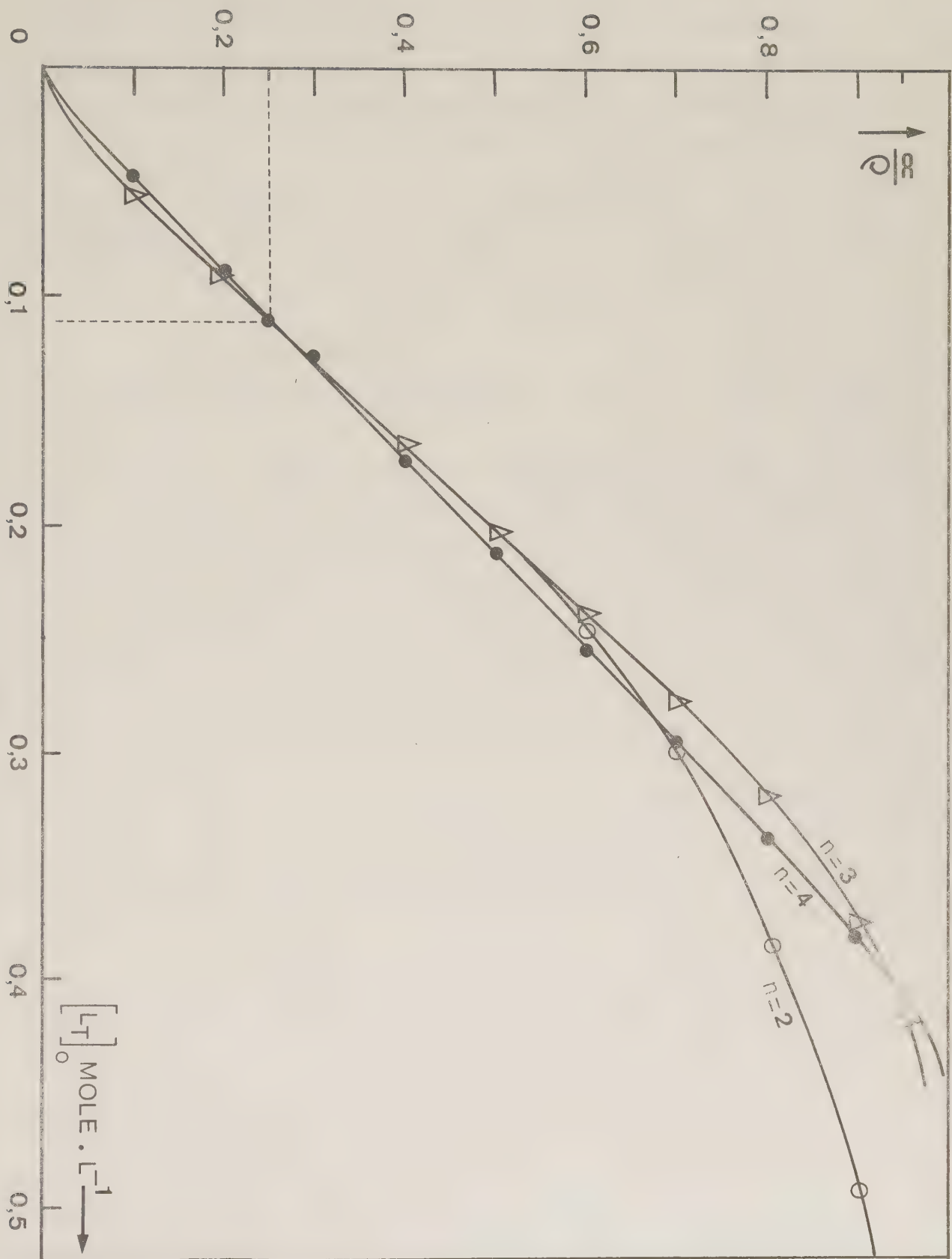


FIGURE : II.2.

puisque'elles ne dépendent que de K_n et $V_0 V_m^{-1}$, qui sont par définition constants. Il en résulte que dans l'équation (15) la valeur de $(L_T)_{org}$ sera modifiée par le terme $n\alpha$ et les courbes pourront être parfaitement différenciées si la valeur de ρ est modifiée.

Le tableau II.2 donne les valeurs de $(L_T)_{org}$ en fonction de α dans chacun des trois cas $n = 2, 3, 4$ et pour $\rho = 0,01 \text{ mole.l}^{-1}$.

TABLEAU II.2

$\frac{\alpha}{\rho}$	a	b	c	2α	3α	4α	$(L_T)_{org}$ n=2	$(L_T)_{org}$ n=3	$(L_T)_{org}$ n=4
0,10	0,0346	0,0243	0,0076	0,002	0,003	0,004	0,0366	0,0273	0,011
0,20	0,0520	0,0318	0,0093	0,004	0,006	0,008	0,0560	0,0378	0,017
0,25	0,0600	0,0350	0,0100	0,005	0,0075	0,010	0,0650	0,0425	0,020
0,30	0,0681	0,0382	0,0107	0,006	0,009	0,012	0,074	0,0472	0,022
0,40	0,0849	0,0441	0,0119	0,008	0,012	0,016	0,093	0,0561	0,027
0,50	0,1040	0,0505	0,0132	0,010	0,015	0,020	0,114	0,0655	0,033
0,60	0,1272	0,0578	0,0145	0,012	0,018	0,024	0,139	0,0758	0,038
0,70	0,1589	0,0670	0,0162	0,014	0,021	0,028	0,173	0,0880	0,044
0,80	0,2080	0,0801	0,0186	0,016	0,024	0,032	0,224	0,1041	0,050
0,90	0,3120	0,1050	0,0228	0,018	0,027	0,036	0,330	0,1320	0,058
0,95	0,4530	0,1346	0,0275	0,019	0,0285	0,038	0,472	0,1631	0,065

avec $a = A_2 \left[\frac{\alpha}{\rho - \alpha} \right]^{\frac{1}{2}}$ $b = A_3 \left[\frac{\alpha}{\rho - \alpha} \right]^{\frac{1}{3}}$ $c = A_4 \left[\frac{\alpha}{\rho - \alpha} \right]^{\frac{1}{4}}$

Il est alors clair de constater que les valeurs de $(L_T)_{org}$ correspondant à un rapport α/ρ seront nettement différenciées si $n = 2, 3$ et 4 . Dès la valeur $\alpha = 0,5\rho$ elles sont dans les rapports $2/1$ et $4/1$ qui n'autorisent plus la confusion. La figure II.3 illustre les résultats du tableau II.2.

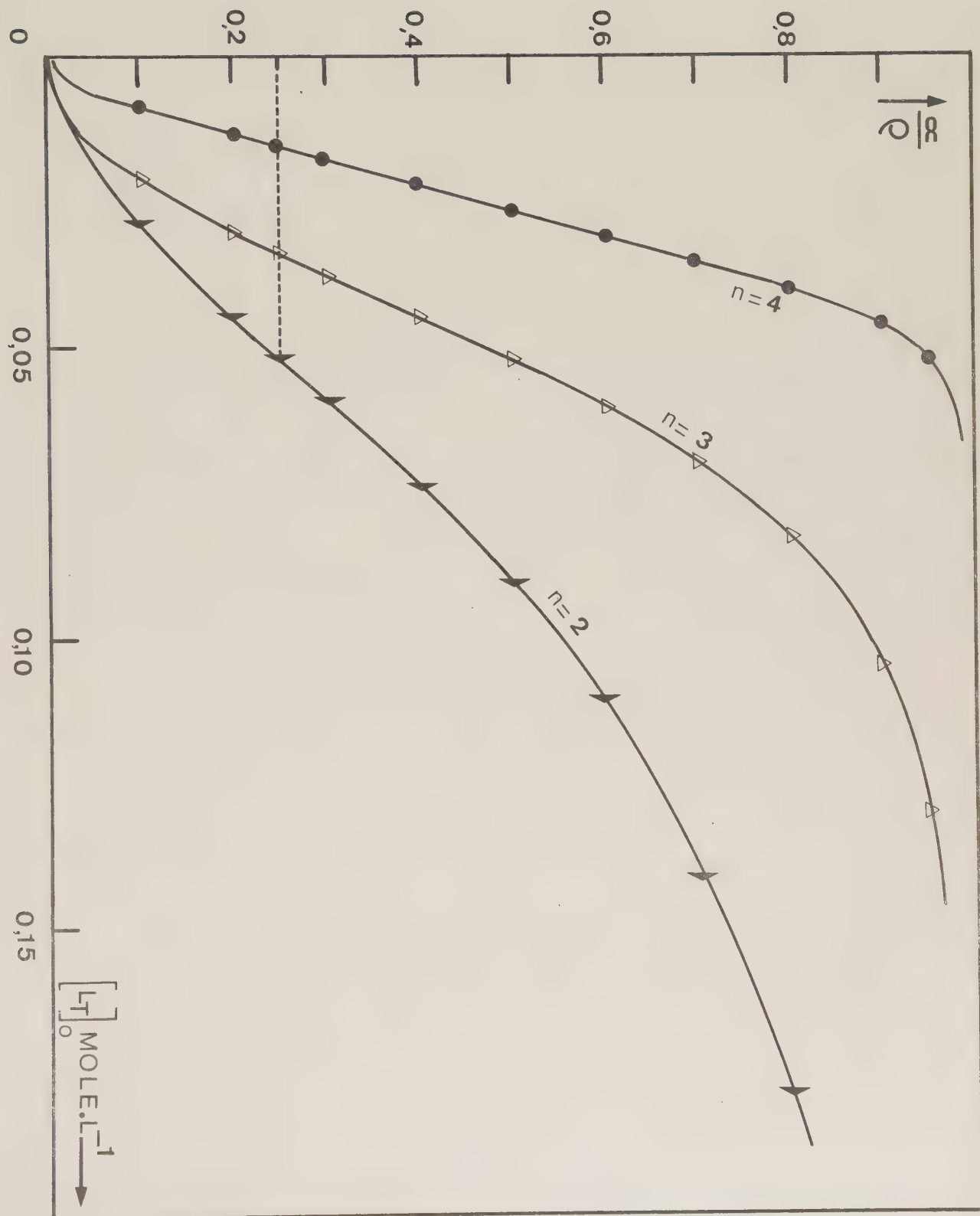


FIGURE : II.3.

D'autres exemples numériques permettraient de démontrer les avantages de la méthode directe pour des solutions concentrées (de 10^{-1} à 10^{-3} mole.l $^{-1}$) lorsque la valeur de $(L_1)_{org}$ étant impossible à déterminer, seules des suppositions sur les valeurs de n sont tolérées.

Nous résumerons les cas qui peuvent se présenter pour un couple (1-n) unique dans le tableau II.3. Celui-ci est établi à partir de valeurs de $(L_T)_{org}$ nécessaires pour obtenir $\alpha = 0,25 \varphi$.

TABLEAU II.3

(Un seul complexe de type (1 - n) est extrait)

$\frac{\alpha}{\varphi}$	$(L_T)_{org} < 0,75 \varphi$	$(L_T)_{org} < \varphi$	$(L_T)_{org} < 1,25 \varphi$	$(L_T)_{org} < 1,5 \varphi$
0,25	(1-2) unique	(1-2) et (1,3) sont possibles	(1,2)(1,3) et (1,4) sont possibles	(1,2)(1,3)(1,4) et (1,5) sont possibles

Ces valeurs sont déduites de l'expression générale (15) en faisant successivement varier n selon $n = 2, 3, 4$ et 5 .

II.2.1.2.2 - Couples (a,1)

Les couples (a,1) sont représentés par les complexes obtenus à partir d'agents multidentés. Il est certain que l'encombrement stérique d'une part et la nature du cation métallique limitent souvent les valeurs de a à 1, 2, 3 et 4. C'est pourquoi l'exemple numérique que nous proposons ne retiendra que les valeurs 2, 3 et 4 de a .

Rappelons que les conclusions de la méthode logarithmique pour le couple (a,1) unique sont :

- si $D \rightarrow 0$ la courbe $\log D = f[\log(L_1)_0]$ admet une direction asymptotique de pente n.

- si $D \rightarrow \infty$ la courbe admet alors l'asymptote de pente $\frac{n}{a}$. Nous pouvons dès à présent signaler que pour avoir une certitude sur n et a il faut explorer des domaines où D est voisin de zéro ou au contraire très grand. Ce sont toujours des domaines délicats et d'erreur maximale.

Reprenons un exemple numérique.

Soient les hypothèses initiales suivantes, déduites de quelques essais préliminaires :

Pour $\alpha = 0,25$ nous avons $(L_T)_{org} = 0,01 \text{ mole.l}^{-1}$ avec $0,01 \text{ mole.l}^{-1}$. Le produit $V_0 \cdot V_m^{-1}$ sera conservé égal à 1, pour simplifier les calculs.

La relation (15) est reprise avec $a = 2,3,4$ et $n = 1$.

Le tableau II.4 donne les résultats obtenus.

Nous donnons également dans ce tableau les valeurs de $(L_1)_{org}$ et de $\log (L_1)_{org}$ pour chacune des valeurs de a.

Nous avons aussi calculé D et $\log D$ correspondant aux rapports $\frac{D}{P}$ imposés de façon à pouvoir établir le graphique de la représentation logarithmique de l'évolution de D avec $(L_1)_{org}$.

TABLEAU II.4

ρ	$a = 2$			$a = 3$			$a = 4$			D	$\log D$
	$(L_T)_0$	$(L_1)_0$	$\log(L_T)_0$	$(L_T)_0$	$(L_1)_0$	$\log(L_1)$	$(L_T)_0$	$(L_1)_0$	$\log(L_1)$		
0,1	0,00294	0,00244	-2,614	0,00246	0,00213	-2,672	0,00206	0,00181	-2,743	0,111	-0,956
0,2	0,00715	0,00615	-2,211	0,00672	0,00605	-2,218	0,00628	0,00578	-2,238	0,250	-0,602
0,25	0,0100	0,00876	-2,058	0,01003	0,00920	-2,036	0,00997	0,00935	-2,030	0,333	-0,478
0,3	0,0135	0,01206	-1,919	0,01456	0,01356	-1,868	0,01553	0,01478	-1,831	0,429	-0,368
0,4	0,0239	0,0219	-1,660	0,03013	0,0288	-1,541	0,0376	0,0366	-1,437	0,666	-0,176
0,5	0,0419	0,0394	-1,404	0,06367	0,0620	-1,208	0,0962	0,0949	-1,023	1	0
0,6	0,0769	0,0739	1,132	0,1471	0,1451	-0,838	0,2795	0,278	-0,556	1,50	0,176
0,7	0,1566	0,1531	-0,815	0,4043	0,402	-0,396	1,0278	1,026	+0,011	2,33	0,368
0,8	0,3980	0,394	-0,404	1,5527	1,55	+0,190	5,832	5,830	0,766	4	0,602
0,9	1,7765	1,772	+0,248	13,953	13,95	+1,142	106,8	106,8	2,028	9	0,956

Les figures II.4 et II.5 permettent de suivre graphiquement les variations de $[L_T]_{org}$ en fonction de ∞ et de $\log D$ en fonction de $\log_{10} (L_T)_{org}$.

Il faut remarquer que partant du point $\infty = 0,25 \rho$, les calculs permettent de discriminer rapidement la forme du complexe extrait. Pour $\infty = 0,6 \rho$ par exemple, soit $D = 1,5$, les valeurs de $(L_T)_{org}$ sont comme les nombres 1,2,4, et par conséquent aucun doute sur la valeur de a n'est possible.

Les courbes logarithmiques par contre sont de peu de renseignement. Certes les valeurs des pentes des asymptotes permettent d'accéder à a et n mais il faut alors mener les investigations dans des domaines où $D < 0,1$ ou $D > 9$ qui peuvent être délicats, même avec des techniques comme la Radiochimie. Des erreurs souvent inévitables de contamination peuvent devenir considérables lorsque les deux phases sont d'activités très différentes. Par contre quand $0,1 < D < 9$ les phases ont des taux de comptage suffisant pour qu'une addition accidentelle d'une fraction de l'une dans l'autre ne réhausse par l'erreur relative au delà de 5%. Cette mise au point, quoique pouvant paraître peu théorique, méritait d'être faite et nous signalerons ces difficultés avec le couple Pr-Yb que nous avons séparé.

La méthode directe appliquée aux couples $(a,1)$ permet donc à nouveau de calculer à priori les courbes théoriques pour des valeurs de a entières. Si le couple $(A,1)$ est unique, la courbe expérimentale doit recouvrir exactement celle qui a été calculée pour la valeur réelle de a , sinon l'unicité de $(a,1)$ n'est pas prouvée. La méthode directe apparaît donc effectivement meilleure,

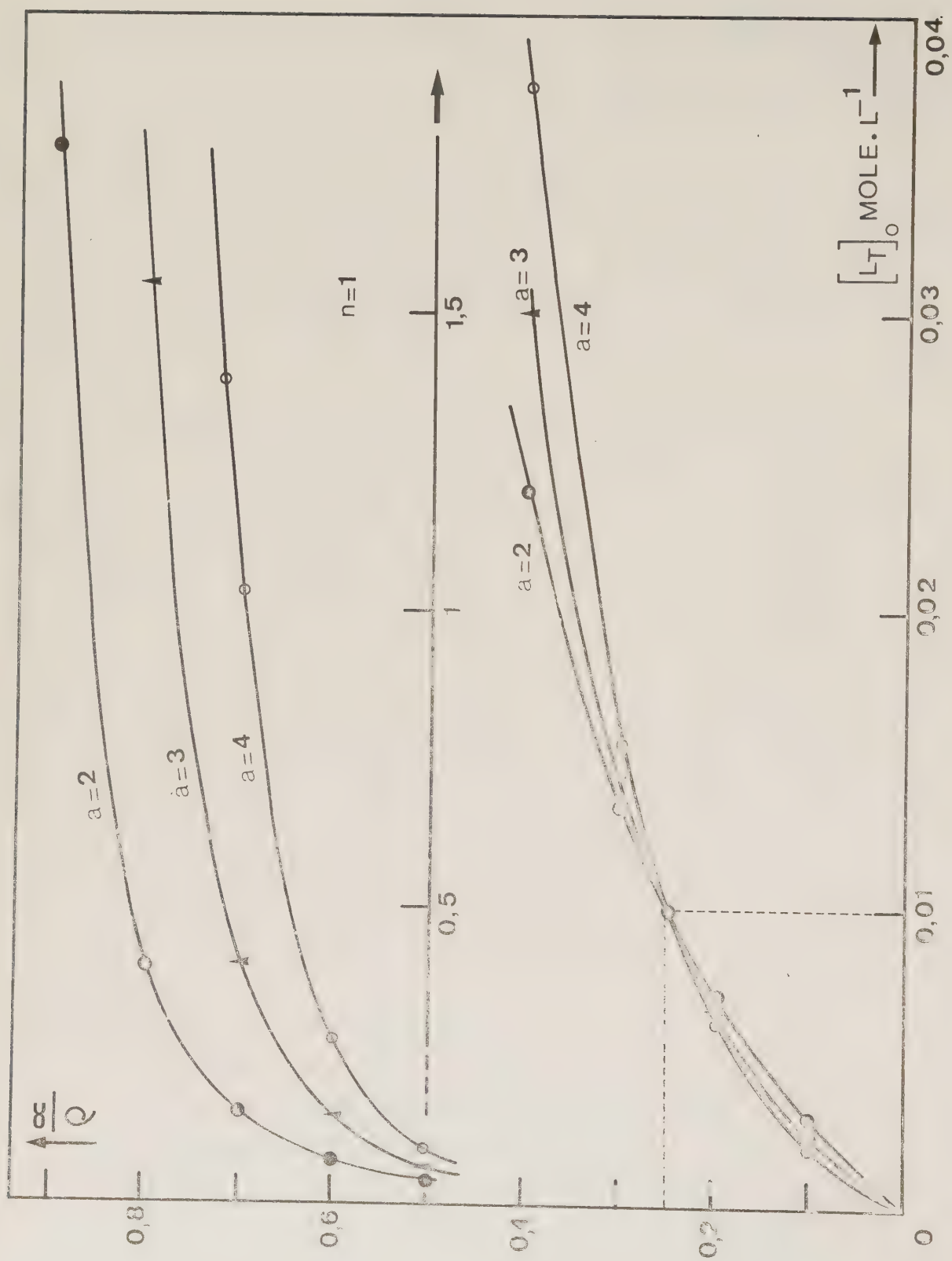


FIGURE : II.4.

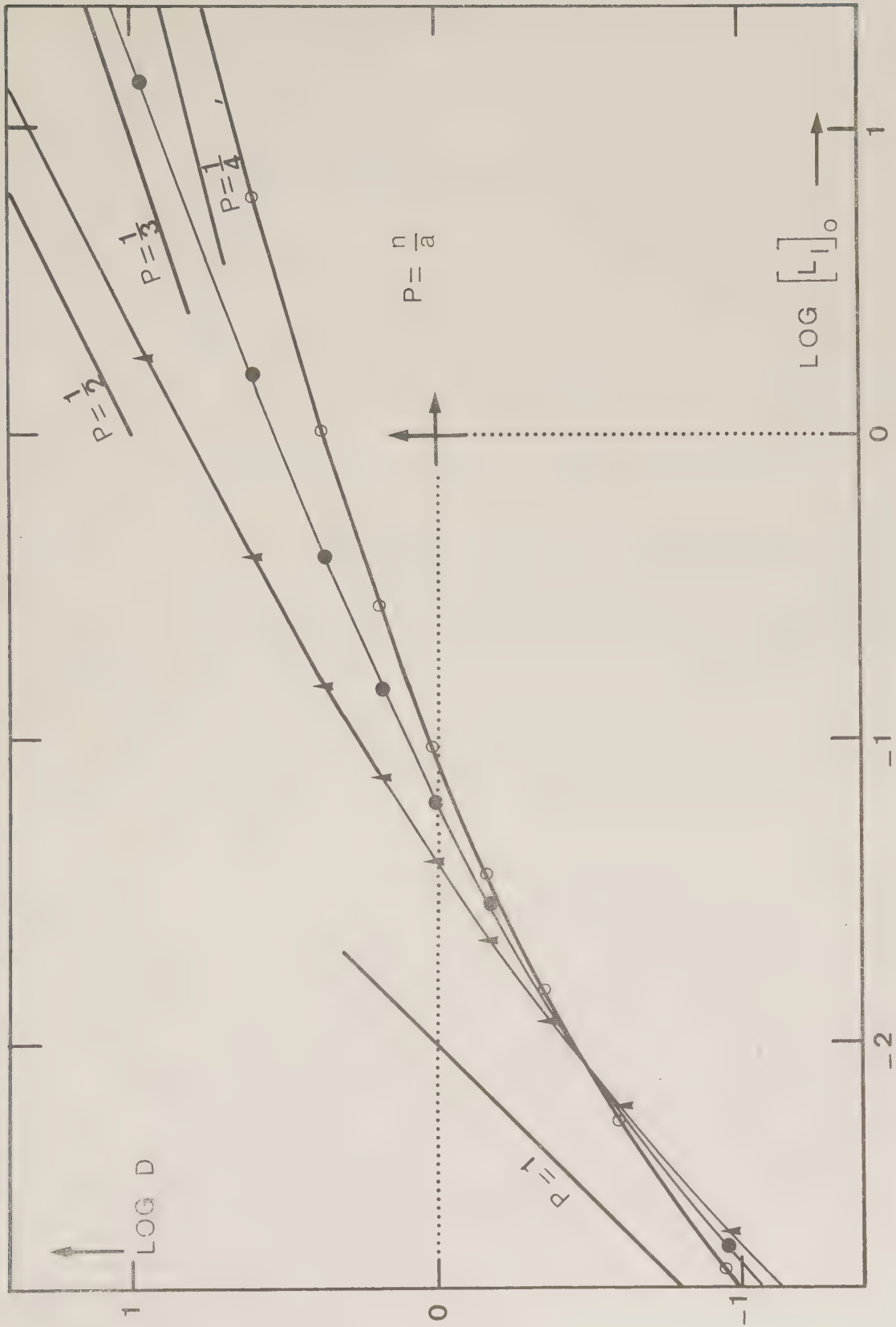


FIGURE : II.5.

voire plus générale que la méthode logarithmique, car plutôt qu'être un constat des résultats, elle autorise la prévision des diverses possibilités offertes et permet de trancher sans ambiguïté.

II.2.2 - Cas de couples (a,n) multiples

Ce cas apparaît et est confirmé lorsque l'étude expérimentale de $(L_T)_{org} = f(\alpha)$ conduit à une courbe non superposable aux courbes établies par le calcul pour des couples (a,n) arbitraires dans le domaine $0 < \alpha < e$.

Nous reprenons dans ce cas la relation (II.7)

$$D = \sum_{a=1}^a \sum_{n=1}^n a(M)_{min}^{a-1} (L_1)_{org}^n K_{a,n}$$

La concentration en chacun des complexes en phase organique est une fonction de $(L_1)_{org}$ et $(M)_{min}$, en accord avec (II.5)

$$[M_a(NO_3)_a L_n]_{org} = K_{a,n} (M)_{min}^a (L_1)_{org}^n$$

La concentration en agent complexé a pour valeur.

$$(L_c)_{org} = \sum_{a=1}^a \sum_{n=1}^n n K_{a,n} (M)_{min}^a (L_1)_{org}^n \quad (II.20)$$

Par ailleurs α se calcule selon :

$$\alpha = \sum_{a=1}^a \sum_{n=1}^n a K_{a,n} (M)_{min}^a (L_1)_{org}^n \quad (II.21)$$

Il apparaît que (20) et (21) ne permettent plus de relier directement $(L_T)_{org}$ à α par l'intermédiaire de $(L_c)_{org}$.

Dans l'hypothèse où $(L_1)_{org}$ serait connu la relation (20) permet d'atteindre les valeurs de $K_{a,n}$ et de a. La relation (21) autorise une vérification des résultats acquis par (20).

Mais lorsque $(L_1)_{org}$ ne peut être déterminé, comme ce fut le cas dans les polyphényles, le problème devient nettement plus ardu. Les seules données sont, après extraction, $(L_T)_{org}$, α et $(M)_{min}$, donc D. Aussi le problème doit être subdivisé en deux parties selon la concentration initiale en métal en phase minérale.

Si celle-ci n'est pas négligeable, $(L_c)_{org}$ ne l'est pas non plus et $(L_1)_{org}$ n'est pas connu. Le système est alors difficilement explorable. Si par contre celle-ci est faible, alors l'approximation classique $(L_T)_{org} = (L_1)_{org}$ peut s'effectuer et les calculs sont évidemment simplifiés.

II.2.3 - Conclusions sur la méthode directe.

L'exposé de la méthode directe nous a permis de montrer une étendue de son champ d'application, plus grand que celui de la méthode logarithmique. La méthode directe autorise la prévision soit de la courbe, soit de l'unicité (ou de la multiplicité) de la forme extraite (ou des formes extraites).

Elle a de plus l'avantage de discriminer les bonnes conditions opératoires de celles qui le seront moins, ou qui seront franchement défavorables. La prévision de la courbe à obtenir pour des valeurs de a et n fixés permet rapidement de constater si la superposition sera totale en ce sens que le domaine d'étude est délimité par $0 < \alpha < \varphi$ et que les valeurs de α sur lesquelles la plus grande attention devra porter sont déterminées à priori. Pour nous résumer nous dirons que nous savons ce que nous cherchons.

Quand l'unicité de forme n'est pas prouvée, il reste à notre disposition la dernière partie que nous venons de développer. Si nous nous plaçons dans des conditions expérimentales telles que l'approximation $(L_1)_{org} = (L_1)_{org}$ soit suffisante, une possibilité de résolution nous est offerte, alors que la méthode logarithmique ne peut plus rien.

II.3 - La méthode indirecte dite des mélanges

Nous avons employé une troisième méthode qui permet de connaître la valeur de $(L_1)_{org}$. Nous en revenons toujours à ce problème car, nous l'avons déjà souligné, la connaissance de cette grandeur ne nous était pas permise dans l'OMD à 160°.

Supposons que grâce à la méthode précédente nous ayons pu déterminer d'une façon très satisfaisante, et sur un très large domaine de concentration, la valeur de la constante d'un complexe métallique unique du métal M. Alors M sera l'étalon de mesure de $(L_1)_{org}$ car si l'équilibre suivant a lieu :



nous aurons toujours à l'équilibre atteint :

$$(L_1)_{org}^n = \frac{a_{\infty}}{K_{a,n} (M)_{min}^a} \quad (II.22)$$

Si maintenant nous désirons tester un métal M' dont les complexes et leurs constantes sont inconnues nous effectuerons des mélanges de M et M' que nous soumettrons à extraction par un même agent. Posant $(L_1)_{org} = x$ nous obtenons :

$$(M')_{org} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n a K_{a,n} (M')_{min}^a x^n \quad (II.23)$$

Nous rejoignons alors le cas de résolution précédent, où $(L_1)_{org}$ est connu.

Ces calculs sont particulièrement intéressants pour vérifier par exemple qu'un métal M' n'a lui-même qu'un seul complexe formé ce qui se traduit par :

$$\frac{D_M}{D_{M'}} = \frac{a}{a'} \cdot \frac{K_M}{K_{M'}} \cdot \frac{(M)^a}{(M')^{a'}} \cdot x^{(n-n')} \quad (II.24)$$

Cette relation (24) permet une étude rapide aux concentrations les plus diverses. D'autre part le cation M n'est absolument pas gênant si nous l'utilisons à l'état de traces par radiochimie. C'est pourquoi nous proposons en complément de la méthode "des mélanges" d'opérer par séries parallèles. En effet si nous réalisons une première série où M et M' sont à des concentrations initiales constantes nous pouvons marquer d'abord M par un traceur radioactif. Sans qu'aucun dosage de M' ne soit effectué nous suivons D_M en fonction de $(L_T)_{org}$. Puis inversement dans une série identique nous marquons M' et suivons $D_{M'}$ en fonction de $(L_T)_{org}$. La confrontation des deux séries permet d'accéder aux valeurs des constantes des complexes de M' .

Cette méthode est spécialement intéressante au cas où les traceurs radioactifs ont des pics communs ou chevauchés qui nuiraient à leur bonne séparation. La technique des séries parallèles permet d'opérer dans les deux cas avec un seul des deux traceurs. Nous avons utilisé ce procédé dans le cas des séparations de terres rares.

Toutefois signalons que cette méthode indirecte quelque séduisante ne nous a pas toujours permis d'obtenir exactement les résultats que nous escomptions.

En effet nous avons testé les couples Co-Nd et Co-Gd. Nous présentions pour le Néodyme un complexe de formule ML_3 et pour le Gadolinium les complexes ML_2 et ML_3 . Le cobalt dont nous étions sûrs présentait une seule forme $Co(NO_3)_2L_2$.

Pour Nd-Co nous avons parfaitement retrouvé la formule ML_3 et la valeur de la constante calculée par des études sur Nd seul. Par contre avec Gd-Co nous n'avons pas réussi à remettre en évidence la forme ML_3 ne retrouvant que ML_2 . Nous n'avons pu attribuer ce phénomène à des erreurs expérimentales vu la concordance des résultats. Nous reviendrons sur ce fait lors de l'étude des terres rares et de la TOPO au chapitre IV.

II.4 - Méthode des concentrations initiales variables pour la détermination de la multiplicité des formes.

Nous avons abordé au paragraphe II.2.2 le problème de la multiplicité des formes. Nous avons pensé utile de le revoir sous un angle différent et finalement d'un emploi pratique.

Reprenons l'expression (20) que nous rappelons :

$$(L_c)_{org} = \sum_{a=1}^a \sum_{n=1}^n nK_{a,n} (L_1)_{org}^n (M)_{min}^a \quad (II.20)$$

Nous distinguerons les deux cas où $a = 1$ et $n = 1$. Il est en effet bien certain que la structure des agents complexants permet à priori de faire des suppositions souvent fondées sur les formes extraites. Les agents unidentés ne donnent pas de complexes à plusieurs atomes centraux

quant aux multidentés il arrive encore qu'ils soient aussi mono-nucléaires.

II.4.1 - Cas des couples (1-n).

Supposons que nous ayons effectué plusieurs séries d'essais. Dans chaque série nous avons gardé la concentration en métal initiale $(M)_{\min i}$ constante, mais différente d'une série à l'autre. Nous avons obtenu dans ces conditions un faisceau de courbes $\alpha = f((L_T)_{\text{org}})$. Nous prenons alors une valeur fixe de D pour laquelle nous cherchons les valeurs de $(M)_{\min}$ et $(L_T)_{\text{org}}$ qui lui correspondent sur chaque courbe. Pour cette valeur constante de D , $(L_1)_{\text{org}}$ est constante, quel que soit $(M)_{\min}$ puisque :

$$D = \sum_1^n K_{1,n} (L_1)_{\text{org}}^n$$

La valeur de $(L_c)_{\text{org}}$ est alors :

$$(L_c)_{\text{org}} = \left[\sum_1^n n K_{1,n} (L_1)_{\text{org}}^n \right] (M)_{\min}$$

Nous poserons

$$p = \sum_1^n n K_{1,n} (L_1)_{\text{org}}^n$$

et nous remarquerons que p est aussi une constante.

Dans ces conditions :

$$(L_T)_{\text{org}} = (L_1)_{\text{org}} + p (M)_{\min} \quad (\text{II.25})$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente p et d'ordonnée à l'origine $(L_1)_0$ pour $(M)_{\min} \rightarrow 0$.

Plusieurs cas peuvent se présenter.

II,4.1.1 - Complexe unique (1-n).

En traitant l'expression (25) pour différentes valeurs de D nous recueillons un faisceau de droites de pentes p variables.

S'il existe une valeur entière de n pour laquelle les rapports $p/(L_1)_{org}^n$ sont constants pour toutes les droites issues de (25), alors le complexe (1-n) est unique, et les rapports ont pour valeur nK_{1-n} . Nous vérifions alors que la relation :

$$(L_T)_{org} = (L_1)_{org} + n\alpha \quad (II.26)$$

fournit bien des droites de pente n constante. L'unicité du complexe est confirmée.

II.4.1.2 - Complexes multiples (1-n).

Si nous ne parvenons pas à trouver de valeur de n qui permette d'obtenir $p.(L_1)_{org}^{-n}$ constant, il existe plusieurs complexes et nous pouvons traiter successivement :

$$\frac{p}{(L_1)_{org}} = K_{1.1} + \sum_1^n K_{1,n} (L_1)_{org}^{n-1}$$

puis :

$$\frac{1}{(L_1)_{org}} \left[\frac{p}{(L_1)_{org}} - K_{1.1} \right] = 2 K_{1.2} + \sum_1^n n K_{1,n} (L_1)_{org}^{n-2}$$

etc... et ceci jusqu'à obtenir la dernière constante $K_{1,n}$. D'une façon générale le nombre des complexes est limité et le traitement du polynôme p par abaissement successif du degré est simple.

II.4.2 - Complexes autres que $(1-n)$.

Il arrive enfin que les calculs que nous venons d'exposer ne puissent conduire à des résultats satisfaisants. Il faut alors attribuer à la présence de complexes (a,n) avec $a \neq 1$ ce désaccord. Nous rejoignons l'étude du paragraphe II.2.2.

Pour conclure nous dirons que la méthode exposée au chapitre II.4 permet pour les couples $(1,n)$ d'atteindre rapidement les valeurs de n . Ce n'est pas à proprement parler une technique originale, mais elle est simplifiée par rapport à la méthode générale et donne en quelques courbes une notion exacte de la, ou des formes extraites.

II.5 - Conclusion générale

Les méthodes que nous avons exposées ont donc chacune leurs particularités qui les rendent plus ou moins aptes à traduire les phénomènes enregistrés expérimentalement.

La méthode logarithmique, satisfaisante dans le cas d'un complexe unique où $a = 1$ s'est avérée impuissante à résoudre la multiplicité des formes.

Par contre la représentation graphique dans une échelle log-log est séduisante car elle permet de ramasser sur un espace restreint les valeurs expérimentales d'un domaine très large.

La méthode directe par sa faculté de prévision des courbes susceptibles d'être obtenues présente, par la même, un avantage considérable sur la méthode logarithmique. D'autre part c'est l'ensemble des points expérimentaux qui est alors concerné et nous pensons que le calcul des constantes en est amélioré. En effet la méthode logarith-

mique doit fournir des droites de pentes définies pour présenter son avantage le plus positif. Mais lorsque cette pente n'est pas tout à fait un entier (les calculs se faisant par la méthode des moindres carrés par exemple) nous avons souvent rencontré l'approximation qui consiste à dire que l'entier le plus proche est la valeur réelle. La méthode directe n'autorise plus cette approximation car les prévisions doivent ou se vérifier ou montrer une multiplicité des formes, alors que dans le cas d'une forme dominante la méthode logarithmique peut conduire à n'admettre qu'une seule forme.

La méthode directe plus fastidieuse à l'emploi à cause des calculs répétés qui sont à effectuer domine néanmoins à notre avis la méthode logarithmique que nous trouvons pourtant dans la totalité des publications sur l'extraction.

La méthode dite des mélanges est en fait une méthode assez intéressante bien que son application soit simple. Elle peut fournir des résultats valables comme des résultats incomplets. Elle reste à nos yeux une méthode à améliorer.

La dernière méthode décrite n'est applicable qu'aux mélanges de type $(1,n)$, $a = 1$, c'est à dire à ceux qui sont non miscibles. Dès qu'il y a plusieurs phases coexistantes il est bon de revenir à la méthode directe généralisée.

Nous n'avons pas rencontré au cours de nos travaux sur l'extraction liquide-liquide entre autres l'application des données traitant des mélanges à deux

de calcul susceptibles d'être utilisées. En conséquence nous avons cru bon de présenter celles qui ont paru les plus intéressantes sans perdre de vue leur illustration par l'expérimentation et qui figureront désormais dans le reste de nos études. Mis à part le chapitre VII qui traite du synergisme et où nous exposerons de nouvelles méthodes de calculs directement liées à ce phénomène, nous avons selon le cas expérimental rencontré appliqué l'une ou l'autre ou simultanément plusieurs des méthodes exposées dans ce chapitre.

C H A P I T R E I I I

ETUDE DE L'OXYDE DE TRI-N-OCTYLPHOSPHINE (TOPO)

DANS L'EXTRACTION DU COBALT II ET DU NICKEL II

Après nos recherches préliminaires sur les oxydes de triphénylphosphine et de triphénylarsine (20), agents qui avaient en commun avec les polyphényles OMD la structure aromatique, il nous a paru intéressant d'étudier un dérivé phosphoré semblable, à chaînes aliphatiques. L'oxyde de tri-n-octylphosphine a été choisi pour sa stabilité thermique, sa solubilité et son analogie avec les amines aliphatiques à longues chaînes dont nous savons le pouvoir complexant (64-64-66).

Une comparaison des pouvoirs donneurs, donc des pouvoirs d'extraction, de ces composés à groupement P(O) pouvait être fructueuse à 160°C car une étude du même ordre a déjà été décrite avec TOPO-TBP-nhexylalcool (67) et les terres rares.

L'étude de la TOPO à température ordinaire ne s'est pas bornée là et nous la retrouvons dans de nombreuses extractions présentant un caractère de synergisme (50-60-62-68)-69).

Pour notre part nous nous sommes limités dans ce chapitre au caractère complexant de la TOPO avec le Cobalt II et le Nickel II, réalisant ensuite une séparation de ces métaux et comparant les trois agents TOPO, TPAO et TPPO.

III.1 - Etude du Cobalt II.

Nous avons présentement dans ce chapitre l'avantage d'aborder un cas concret et, succédant aux méthodes de calculs, la possibilité de les exposer dans l'ordre où elles doivent être appliquées pour déterminer les couples a, n sans ambiguïté.

III.1.1 - Détermination des valeurs de a .

Nous rappelons que lorsque de multiples équilibres ont lieu, nous avons abouti à l'expression (II.7) du coefficient de distribution D que nous écrivons à nouveau :

$$D = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n a_{ij} (M)_{\min}^{a-1} (L_1)_{\text{org}}^n K_{a,n} \quad (\text{II.7})$$

Pour fixer la dépendance de D en fonction du terme $(M)_{\min}$ il suffit de faire varier la concentration initiale en métal tandis que $(L_1)_{\text{org}}$ est conservé constant. Dans le cas présent $(L_1)_{\text{org}} = (\text{TOPO})$.

Or lorsque nous entamons une étude de partage nous établissons toujours la variation de D en fonction du temps, avec précisément $(L_1)_{\text{org}}$ constant. Si nous prenons des solutions en cation métallique dans les sels fondus, nettement plus diluées que celles des agents d'extraction en phase organique, nous nous trouvons dans le cas où $(L_T)_{\text{org}} = (L_1)_{\text{org}}$. Ceci permet d'admettre que $(L_1)_{\text{org}}$ est également constant.

Les mesures que nous avons effectuées sont partiellement indiquées dans le tableau (III.1).

TABLEAU III.1

$(M)_{\min}$	$(L_T)_{\text{org}}$	D	temps mn	$V_m \cdot V_o^{-1}$
$1,3 \cdot 10^{-5}$	0,0040	0,510	5	0,406
$1,10 \cdot 10^{-5}$	0,0040	0,500	10	"
$2,50 \cdot 10^{-5}$	0,0040	0,498	15	"
$1,80 \cdot 10^{-5}$	0,0040	0,515	20	"

Les valeurs de D du tableau (III.1) apparaissent comme constantes. Nous pouvons en conclure en premier lieu que pour ce système l'équilibre est atteint avant 5 minutes. En second lieu D paraît indépendant du facteur $(M)_{\min}^{a-1}$, ce qui implique $a = 1$.

En effet un rapide calcul montrerait que pour des variations de $(M)_{\min}$ du simple au double, telles celles du cas présent, si nous avions $a > 1$, les termes de l'expres-

sion (II.7) varieraient comme les nombres $2, 2^2, 2^3 \dots$.
Il en résulterait que D ne pourrait conserver la
valeur $0,507 \pm 0,009$ que nous avons enregistrée.

Le, ou les complexes extraits sont donc de
la forme générale (1-n).

III.1.2 - Détermination des valeurs de n.

L'expression de D (II.7) se réduit à :

$$D = \sum_1^n K_{1,n} (L_1)_{org}^n \quad (II.7.bis)$$

Nous appliquons la méthode des concentrations
variables. Nous rappelons que les complexes (1-n) nous
donnons :

$$(L_T)_{org} = (L_1)_{org} + p.(Co)_{min}$$

avec

$$p = \sum_1^n n.K_{1,n} (L_1)_{org}^n$$

Deux cas se présentent alors. Si n est unique
nous écrivons aussi :

$$(L_T)_{org} = (L_1)_{org} + n.(Co)_{org}$$

et si n est multiple alors p s'étudie en fonction de n.

Nous avons effectué six séries d'expériences
dans lesquelles nous avons conservé constante la valeur
de $(Co)_{min}$. Même en solution très diluée (Radiochimie
avec ^{60}Co) nous avons réajusté la concentration initiale
en Cobalt au moyen d'une solution dans $LiNO_3-KNO_3$ de
 ^{59}Co parfaitement déterminée.

Le tableau (II.2) résume les conditions opératoires, $(L_T)_{org}$ étant désormais variable, la dernière colonne indique sa valeur pour le point particulier $\alpha = 0,25 \rho$.

TABLEAU (III.2)

Série	$(Co)_{min}^{\circ}$ mole.l ⁻¹	$V_m.V_o^{-1}$	ρ mole.l ⁻¹	$(L_T)_{org}$ pour $\alpha = 0,25 \rho$ mole.l ⁻¹
1	0,0555	0,555	0,0309	0,01755
2	0,0218	0,555	0,0121	0,00815
3	0,0109	0,555	0,00605	0,00527
4	0,0055	0,555	0,00303	0,00406
5	10^{-5}	0,406	$0,41 \cdot 10^{-5}$	0,00203
6	0,142	0,555	0,0788	0,0435

La figure III.1 donne le tracé des courbes expérimentales selon la représentation $\alpha = f((L_T)_{org})$. A partir de ces courbes, pour les séries 1,2,3,4 et 5 nous obtenons les valeurs de $(Co)_{org}$ et $(L_T)_{org}$ correspondant à des valeurs de D constantes. Nous avons déterminé ainsi p et n à partir des relations (II.25) et (II.26) du chapitre II.

En effet nous nous souvenons que seul ce procédé permet effectivement de déterminer l'unicité ou au contraire la multiplicité de la ou des formes des complexes extraits.

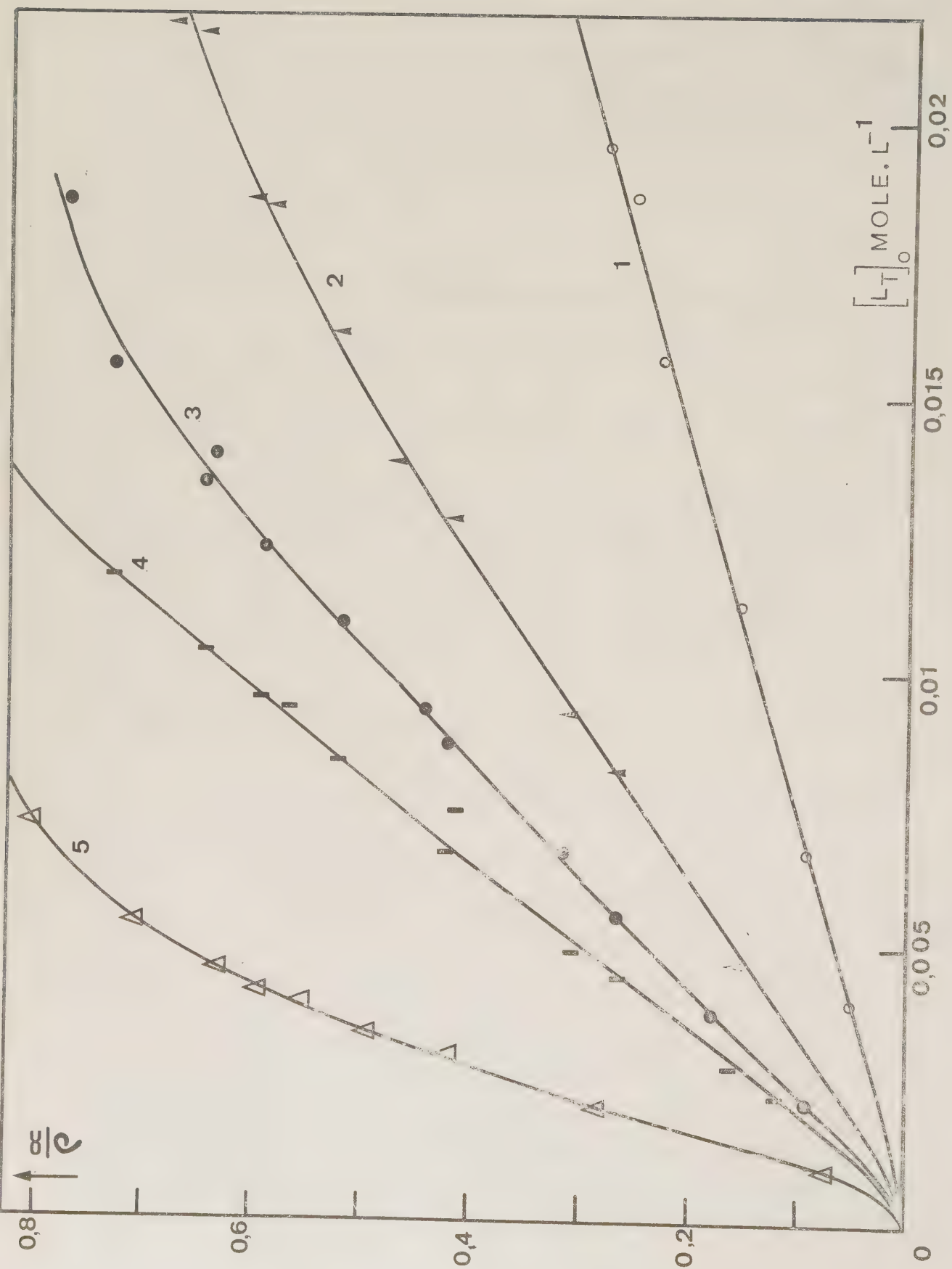


FIGURE : III.1. Courbes représentatives des séries: 1,2,3,4,et5 du tableau: III.2.

Nous donnons dans le tableau (III.3) les résultats d'un certain nombres de nos mesures que nous avons utilisées. La série 5 pour laquelle $(Co)_{org}$ et $(Co)_{min}$ sont très faibles n'est pas mentionnée.

A partir des données du tableau (III.3) nous avons appliqué les relations (II.25) et (II.26) du chapitre II. Le tableau (III.4) fournit les résultats obtenus.

TABLEAU (III.4)

D	n	p	$(L_1)_{org}$	$p(L_1)_{org}^{-2}$	K_{1-2}
0,2	1,92	0,395	$2,46.10^{-3}$	$6,54.10^4$	$3,27.10^4$
0,4	1,95	0,775	$3,50.10^{-3}$	$6,33.10^4$	$3,16.10^4$
0,6	1,96	1,190	$4,20.10^{-3}$	$6,76.10^4$	$3,38.10^4$
0,8	1,91	1,555	$4,90.10^{-3}$	$6,48.10^4$	$3,24.10^4$
1	1,95	1,985	$5,50.10^{-3}$	$6,56.10^4$	$3,28.10^4$
1,5	1,93	2,970	$6,75.10^{-3}$	$6,54.10^4$	$3,27.10^4$

Il ressort du tableau (III.4) que les valeurs de n sont voisines et peuvent être regardées comme égales à 2. Ceci permet de conclure à l'unicité de la forme extraite, (1-2) conformément à ce que laissait prévoir au chapitre I l'étude spectrophotométrique des solutions de Cobalt II et de TOPO dans la propanone.

Dans ces conditions p a la valeur :

$$p = 2 \cdot K_{1-2} (L_1)_{org}^2$$

Cette relation fournit directement la valeur de K_{1-2} . Pour effectuer les calculs nous pouvons utiliser

TABLEAU III.3

D	Série	(Co) _{org}	(L _T) _{org}	(Co) _{min}
0,2	1	0,00818	0,0186	0,0410
0,2	2	0,00338	0,00815	0,0169
0,2	3	0,00161	0,00555	0,00805
0,2	4	0,00080	0,00445	0,00397
0,4	1	0,0129	0,0293	0,0326
0,4	2	0,00532	0,01285	0,0134
0,4	3	0,00254	0,00870	0,00636
0,4	4	0,00127	0,00676	0,00318
0,6	1	0,0161	0,0368	0,0268
0,6	2	0,00662	0,0177	0,01101
0,6	3	0,00316	0,0109	0,00525
0,6	4	0,00158	0,00843	0,00262
0,8	1	0,0183	0,0410	0,0228
0,8	2	0,00753	0,0190	0,0094
0,8	3	0,00358	0,0123	0,00448
0,8	4	0,00179	0,00955	0,00224
1	1	0,0199	0,0450	0,0199
1	2	0,0082	0,0217	0,0072
1	3	0,0039	0,0135	0,00389
1	4	0,00195	0,0104	0,00195
1,5	1	0,0226	0,0510	0,0151
1,5	2	0,0093	0,0254	0,00621
1,5	3	0,00442	0,0156	0,00295
1,5	4	0,00221	0,0118	0,00147

les valeurs extrapolées de $(L_1)_{org}$ que fournissent les relations (II.25) et (II.26).

Cependant nous avons préféré cette fois retenir les valeurs plus sûres de $(L_1)_{org}$ de la série 5 puisque nous rappelons que $(L_T)_{org} = (L_1)_{org}$ lorsque $(Co)_{min}^{\circ}$ est suffisamment faible.

La constance du produit $p(L_1)_{org}^{-2}$ (tableau (III.4)) permet à nouveau d'affirmer l'unicité du complexe $Co(NO_3)_2 \cdot (TOPO)_2$.

Nous en déduisons ainsi K_{1-2} compris entre $3,16 \cdot 10^4$ et $3,38 \cdot 10^4$ (tableau III.4).

III.1.3 - Vérification par la méthode directe.

Les courbes de la figure III.1 doivent avoir l'allure de celles que nous pouvons calculer par la relation (II.15) du chapitre II pour $a = 1$ et $n = 2$. En particulier elles auront un point d'inflexion pour la valeur particulière $\alpha = 0,25 \varphi$. Dans le tableau III.5 nous donnons les valeurs de K_{1-2} calculées en ce point. Nous avons aussi établi les valeurs théoriques de $(L_T)_{org}$ pour $\alpha = 0,8 \varphi$ et les avons comparées aux valeurs pratiques.

TABLEAU III.5

Séri	$\frac{\alpha}{\varphi}$	$(L_T)_{org}$	K_{1-2}	$\frac{\alpha}{\varphi}$	$(L_T)_{theo}$	$(L_T)_{prat}$
1	0,25	0,01755	$4,16 \cdot 10^4$	0,80	0,05682	—
2	0,25	0,00815	$4,17 \cdot 10^4$	0,80	0,02665	0,0295
3	0,25	0,00527	$3,65 \cdot 10^4$	0,80	0,01748	0,0181
4	0,25	0,00406	$2,88 \cdot 10^4$	0,80	0,01365	0,01295
5	0,25	0,00203	$3,28 \cdot 10^4$	0,80	0,00704	0,0074

Il ressort du tableau III.5 que l'accord sur les valeurs de K_{1-2} est d'autant meilleur, avec celles du tableau III.4, que nous opérons en solution plus diluée. Quant aux valeurs calculées et expérimentales de $(L_T)_{org}$ nous voyons qu'elles sont assez concordantes, ce qui, compte tenu des erreurs expérimentales confirme à nouveau la forme 1-2.

Nous trouvons que K_{1-2} est compris entre $2,88.10^4$ et $4,17.10^4$ et que les valeurs les plus proches sont obtenues pour les concentrations initiales en cobalt les plus faibles.

III.1.4 - Application de la méthode logarithmique.

Davant la concordance des résultats qui confirment l'unicité du complexe extrait et les valeurs $a = 1$, $n = 2$, la méthode logarithmique peut être appliquée, c'est à dire que nous portons graphiquement $\log D$ en fonction de $\log (L_1)_{org}$.

Pour la série 5 rappelons que $(L_1)_{org} = (L_T)_{org}$ si bien que tous les points obtenus pour $(Co)_{min} \frac{g}{l}$ non négligeable doivent se retrouver sur la même droite que celle obtenue pour 5.

La figure III.2 résume l'ensemble de nos points expérimentaux. Il est clair que la série 6 a fourni un complexe 1-2, mais le fait que la droite soit décalée par rapport aux autres séries indique que pour $(Co)_{min}$ égal à $0,142 \text{ mole.l}^{-1}$ les solutions sont à priori trop concentrées pour que les calculs sur les concentrations non corrigées par les coefficients d'activité soient valables.

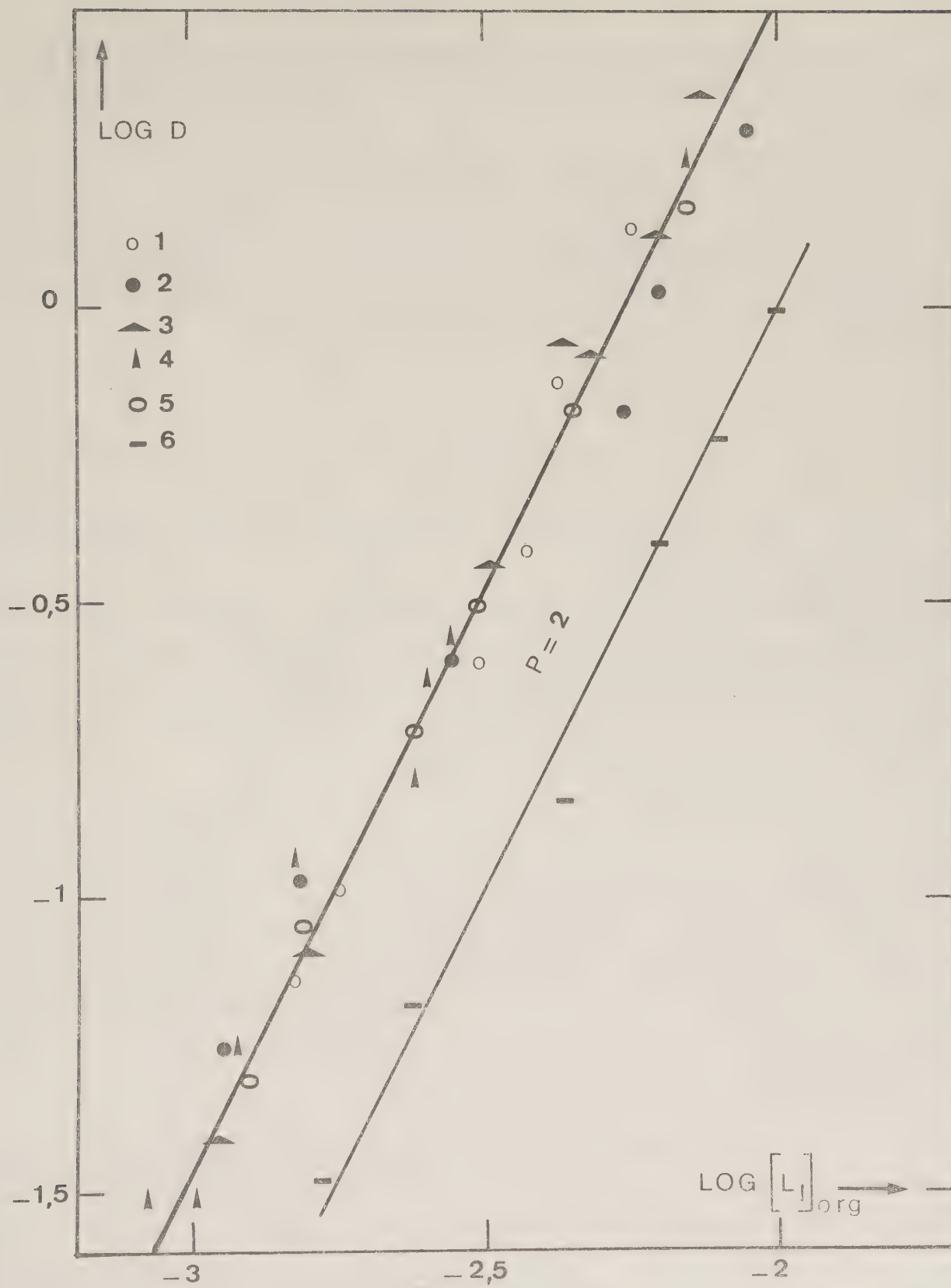


FIGURE : III.2.

Avec: $[L]_{\text{org}} = (\text{TOPO})_{\text{org}} \text{ libre}$

Le traitement par la méthode des moindres carrés de la droite de la figure (III.2) pour les séries 1,2,3,4 et 5 a donné :

pente : 2,037

$\log K_{1-2} : 4,61$ soit $K = 4,07.10^4$

Mais en supposant la pente égale à 2 rigoureusement et ne choisissant les valeurs de $\log D$ et $\log (L_1)_{org}$: qui correspondent au point milieu du graphique nous obtenons :

$\log D = 1,500$

$\log(L_1)_{org} = 3,490$

$K_{1-2} = 3,32.10^4$

III.1.5 - Conclusion sur les déterminations de K pour Co-TOPO.

Avec l'étude du système (Co-TOPO), nous venons de montrer, en le décomposant, le processus d'application des calculs du chapitre II. Nous avons souligné l'importance de la connaissance de a , car lorsque $a = 1$ et est unique comme dans le cas présent, la résolution du système est nettement plus simple.

En tout état de cause il apparaît comme évident que le tracé d'une seule courbe $\alpha = f((L_T)_{org})$ n'est pas suffisant malgré les possibilités de la méthode directe dans la prévision des courbes à obtenir. Nous avons sur cet exemple qui s'est révélé simple, pu apprécier les résultats très net fournis par la méthode des concentrations variables (chapitre II.4). Nous avons aussi confirmé par la méthode directe un point donné sur chacune des courbes rendant ainsi impossible toute erreur.

Enfin, comme méthode d'appoint, la représentation logarithmique n'est pas négligeable car elle permet de traiter l'ensemble des points expérimentaux.

Succédant au chapitre II nous avons jugé utile de développer largement la résolution d'un système à priori inconnu. Dans ce qui suivra nous nous contenterons de citer la méthode étant sous

entendu que les épreuves nécessaires sur les valeurs de a et n auront été apportées.

Enfin, nous n'avons pas mentionné les résultats de la série 6 car différente sur le plan calcul, mais nous donnons figure II.3 les spectres des phases organiques et du complexe en phase acétonique. La similitude nous avait incliné à penser que la forme extraite serait 1-2, ce qui fut confirmé.

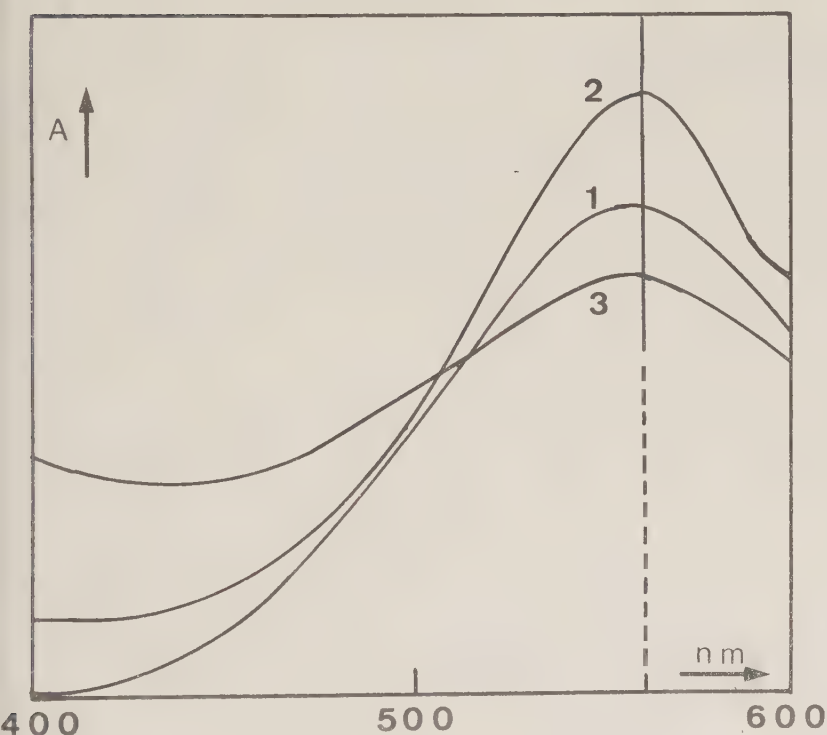


FIGURE: III.3.

Courbe 1. Spectre de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - (\text{TOPO})_2$ pur dans la propanone

Courbe 2. Spectre d'une phase organique après extraction à 160°C diluée dans la propanone

Courbe 3. Spectre d'une phase organique effectué à 160°C avec un spectrophotomètre JOUAN sénior modifié (20)

De tous ces essais nous avons retenu :

$$K_{\text{Co}} = 3,3 \pm 0,2 \cdot 10^4$$

qui indique que la méthode des concentrations variables est légèrement supérieure à la méthode directe lorsque le nombre de séries d'essais est assez important.

III.2 - Etude du système Ni II-TOPO et des possibilités de séparation du couple Co II, Ni II.

Au cours d'un travail antérieur (20) nous avons étudié le cobalt II, le nickel II et la TPAO, ainsi qu'une séparation de ces deux métaux par cet agent. Nous avons d'une façon analogue opéré avec la TOPO.

III.2.1 - Etude du nickel II.

L'étude avec la TPAO avait révélé la formation d'un complexe $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{TPAO})_2$, en accord avec la littérature (52-53-54-37). Nous avons pensé qu'il en serait de même avec la TOPO, hypothèse qui s'est vérifiée et qui a facilité les expérimentations et les calculs.

Nous sommes partis du nickel II sous forme de nitrate hexahydraté. Après l'avoir solubilisé dans l'eutectique $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ à 160° nous homogénéisons pendant une heure. Puis nous refroidissons le mélange et le broyons finement. Il sera conservé sur P_4O_{10} au dessiccateur sous vide. De cette façon l'eau résiduelle dans les nitrates alcalins ne s'est jamais révélée gênante.

Après les expériences préliminaires la durée des essais fixée à 45 minutes a été regardée, comme étant largement suffisante. Les conditions opératoires ont été :

$$V_m = 10,3 \text{ cm}^3 \text{ à } 160^\circ \quad V_o = 24 \text{ cm}^3 \text{ à } 160^\circ$$

$$[\text{Ni}]_{\text{mini}}^\circ = 10^{-2} \text{ mole.l}^{-1} \quad (\text{TOPO})_{\text{org}} \text{ variable.}$$

Les dosages ont été effectués comme décrits au chapitre I soit par EDTA, soit par absorption atomique à 232 nm.

Les figures (III.4) et (III.5) montrent d'une part la fonction $\alpha = f((L_T)_{org})$ et d'autre part la représentation logarithmique de $\log D$ en fonction de $\log (L_1)_{org}$.

Les résultats sont suffisamment concordants pour admettre un seul complexe de formule $Ni(NO_3)_2(TOPO)_2$.

Figure (III.5), la droite a pour pente 2 et l'extrapolation pour $(L_1)_{org} \rightarrow 1$ à fournir :

$$\log K_{1-2} = 1,11 \pm 0,03 \quad \text{soit} \quad K_{1-2} = 1,3 \pm 0,1 \cdot 10^4$$

Le calcul à partir de la méthode directe a donné :

$$K_{1-2} = 1,32 \cdot 10^4$$

Dans ce dernier cas l'évaluation de l'erreur sur K_{1-2} est difficile à obtenir.

Cependant en calculant K en plusieurs points de la courbe de la figure (III.4), par la méthode directe, et en cherchant la concordance de la courbe recalculée avec la courbe expérimentale, nous avons un moyen rapide et pratique.

Par exemple pour $\alpha = 0,25$ e et $\alpha = 0,75$ e, les valeurs de K_{1-2} sont respectivement $K = 1,14 \cdot 10^4$ et $K = 1,49 \cdot 10^4$ et les deux courbes obtenues sont consignées figure (III.4)

Finalement nous admettrons :

$$K_{1-2} = 1,3 \pm 0,2 \cdot 10^4$$

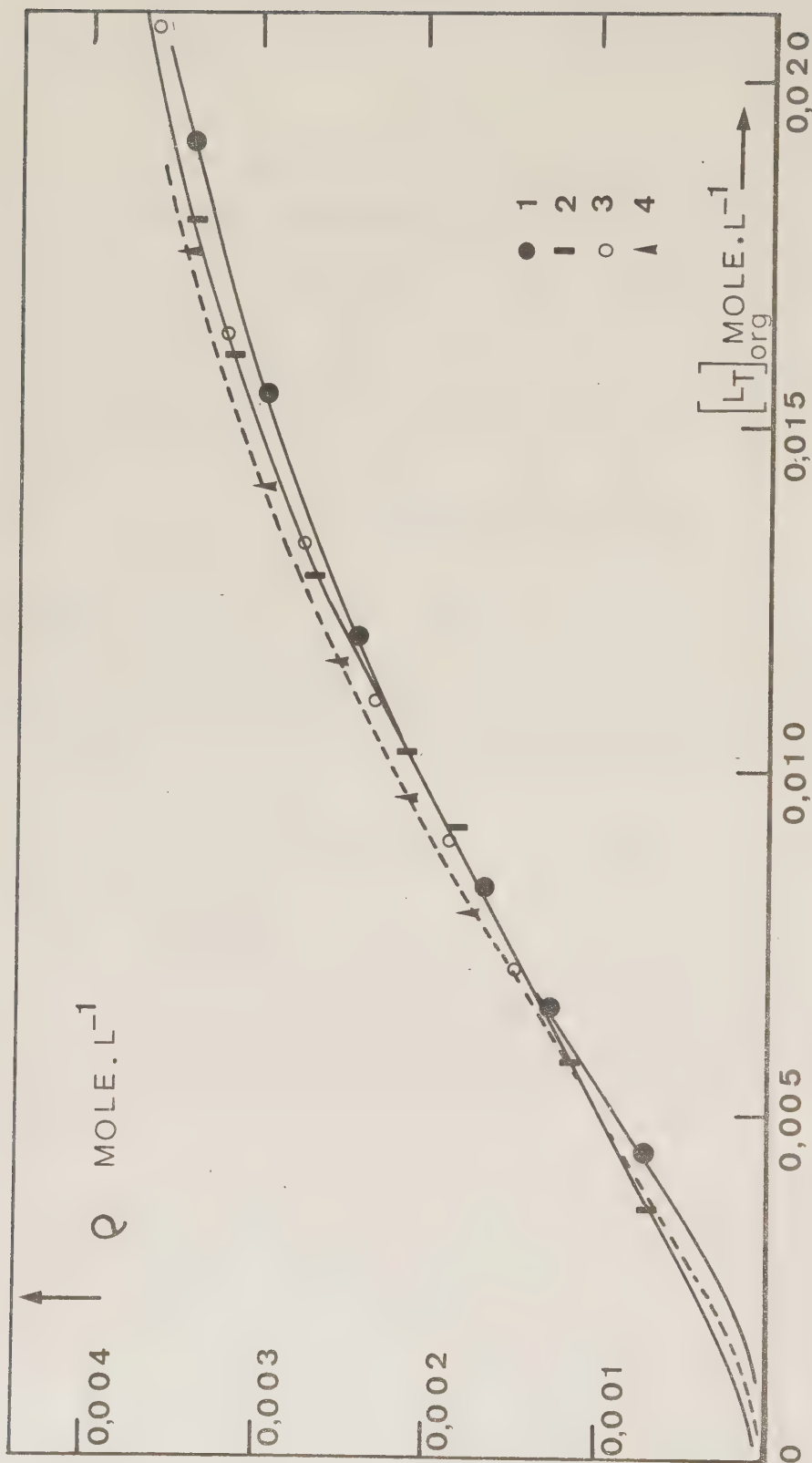


FIGURE : III.4.

COURBE:1. Tracé établi avec $K=1,14.10^4$

COURBE:2. Points expérimentaux.

COURBE:3. Tracé établi avec $K=1,30.10^4$

COURBE:4. Tracé établi avec $K=1,49.10^4$

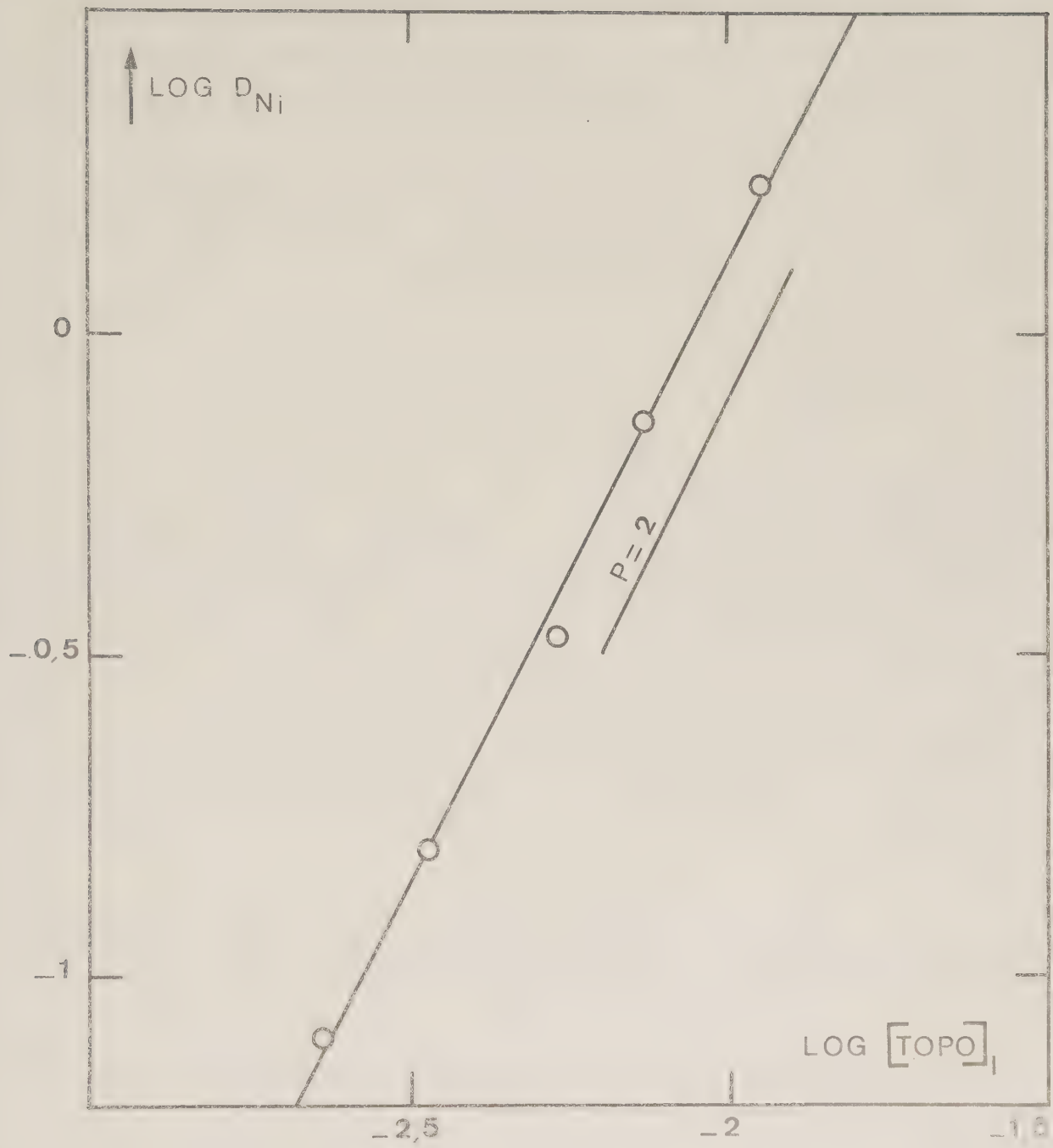


FIGURE : III.5.

III.2.2 - Possibilités de séparation de Co II et Ni II.

Sachant que les complexes sont de type 1-2 et en affectant des indices Co et Ni les grandeurs concernant respectivement Co II et Ni II nous pouvons écrire :

$$D_{Co} = K_{Co} (L_1)_{org}^2$$

$$D_{Ni} = K_{Ni} (L_1)_{org}^2$$

Il est alors évident que :

$$\frac{D_{Co}}{D_{Ni}} = \frac{K_{Co}}{K_{Ni}} = 2,6 \pm 0,6$$

Par conséquent il y aura toujours enrichissement en cobalt en phase organique tandis que la phase minérale s'enrichit en nickel. Cependant devant le rapport des constantes nous pouvons affirmer que la séparation du couple Co-Ni par la TOPO offre peu d'intérêt. Sans doute la ressemblance entre Co et Ni fait elle que leur comportement soit aussi voisin. Nous verrons que les terres rares pourtant semblables peuvent cependant être séparées par la TOPO (Chapitre V).

III.2.3 - Vérification des calculs des constantes à partir des séparations du couple Co-Ni.

Nous pouvons utiliser les systèmes mixtes Co-Ni pour retrouver les valeurs des constantes précédemment calculées et les confirmer.

III.2.3.1 - Méthode logarithmique.

Sachant que pour le cobalt et le nickel la forme extraite est le type 1-2 la représentation logarithmique du partage de couple Co-Ni doit fournir deux droites parallèles

de pente 2. La figure (III.6) confirme ces prévisions. Le tableau (III.5) consigne les valeurs obtenues :

TABLEAU (III.5)

Pente	limite	K
2,0	$\log K_{Co} = 4,50$	$K_{Co} = 3,16 \cdot 10^4$
2,0	$\log K_{Ni} = 4,14$	$K_{Ni} = 1,38 \cdot 10^4$

Nous constatons que l'accord de ces valeurs avec celles obtenues précédemment est bon. La solution mixte de Co^{2+} et Ni^{2+} dans $LiNO_3-KNO_3$ fondu à 160° se comporte bien comme si chacun des deux cations métalliques était seul.

III.2.3.2 - Méthode directe.

Dans le paragraphe III.2.3.1 ci-dessus nous avons calculé les concentrations en agents complexés à partir de α_{Ni} et α_{Co} , puis réduit $(L_1)_{org}$.

Nous pouvons éviter ce calcul.

En effet à chaque instant :

$$(L_1)_{org} = D_{Co}^{1/2} \cdot K_{Co}^{-1/2}$$

$$\text{comme } (L_T)_{org} = (L_1)_{org} + (L_c)_{Co} + (L_c)_{Ni}.$$

nous avons :

$$(L_T)_{org} = D_{Co}^{1/2} \cdot K_{Co}^{-1/2} + 2D_{Co}(Co)_{min} + 2K_{Ni}(Ni)_{min} \cdot D_{Co} \cdot K_{Co}^{-1}$$

$$\text{qui s'écrit aussi: } \frac{(L_T)_{org} - D_{Co}^{1/2} \cdot K_{Co}^{-1/2}}{2D_{Co}} = (Co)_{min} + K_{Ni} \cdot K_{Co}^{-1} \cdot (Ni)_{min}$$

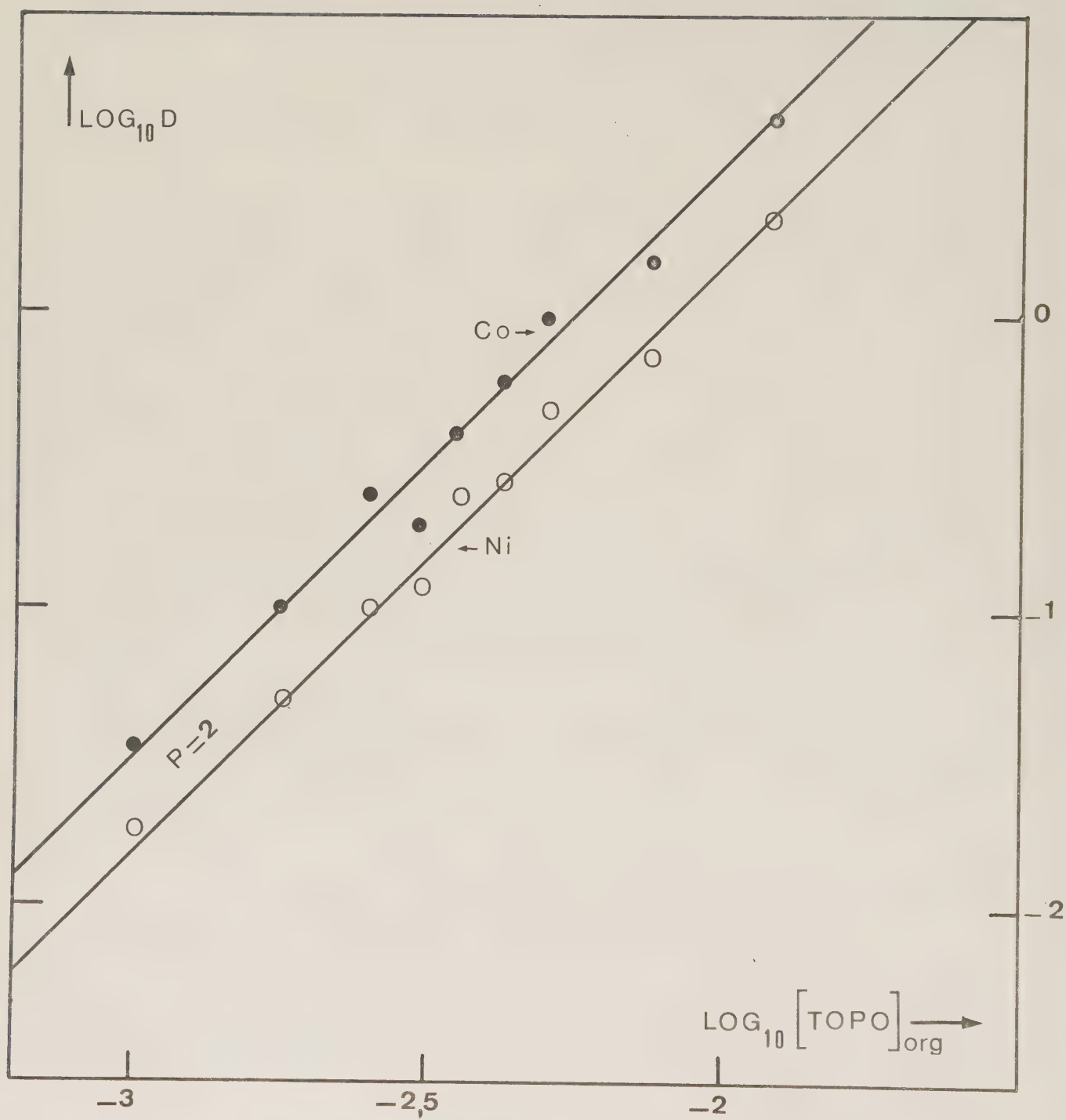


FIGURE : III.6.

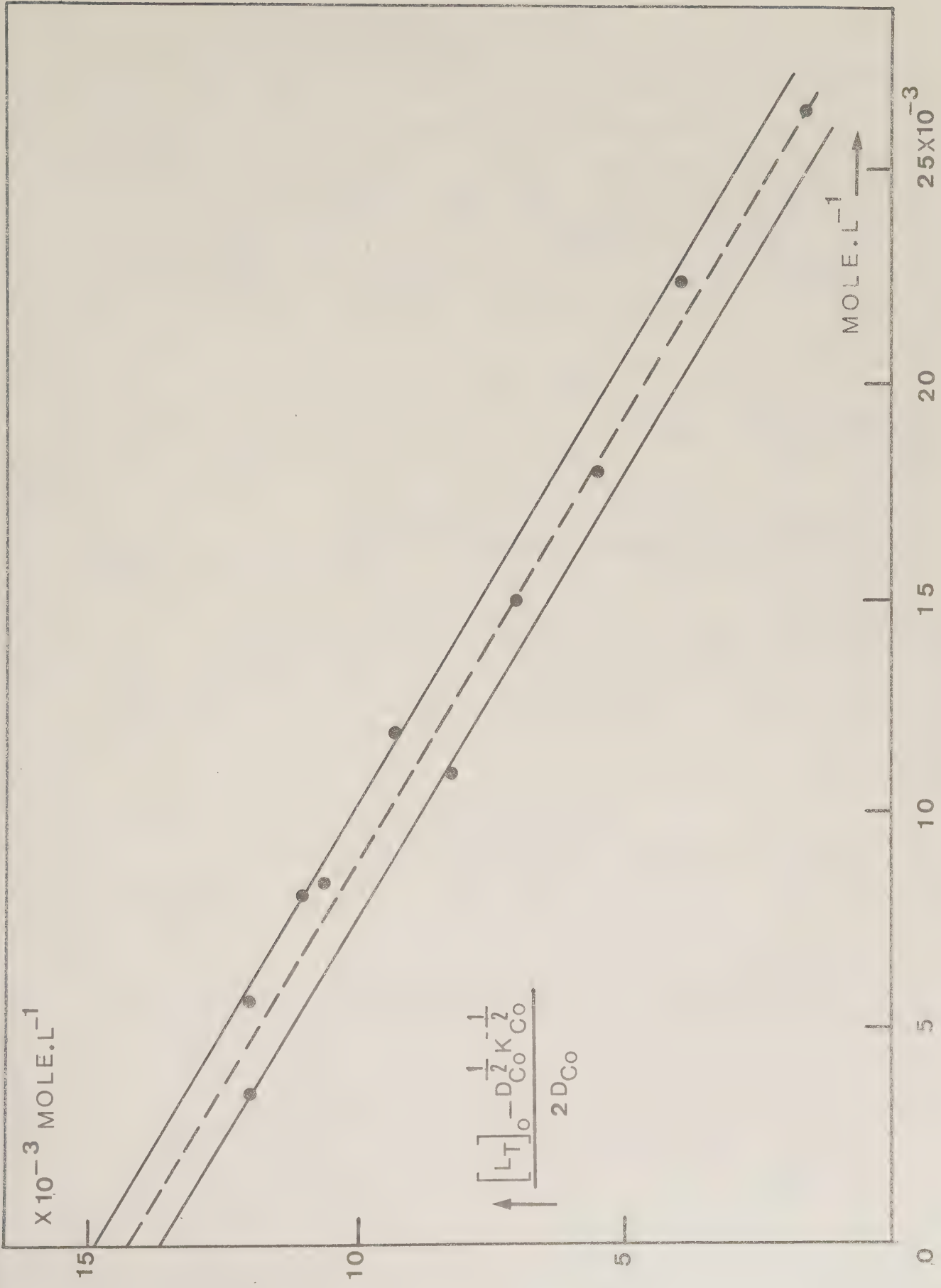


FIGURE : III.7.

Nous voyons que pour $(L_T)_{org} \rightarrow 0$ le second membre de cette expression tend vers :

$$(Co)_{minI}^{\circ} + K_{Ni} \cdot K_{Co}^{-1} \cdot (Ni)_{minI}^{\circ} \quad [B]$$

En portant sur un graphique les points obtenus à partir de (A) en fonction de $(L_T)_{org}$ nous devons atteindre (B). La figure (III.7) résume nos essais. Nous avons encadré les points expérimentaux par deux droites parallèles car la nature de la courbe n'est pas connue. La limite est :

$$B = 14,1 \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$$

Nous avons opéré avec :

$$(Co)_{minI}^{\circ} = 9,96 \cdot 10^{-3} \text{ mole.l}^{-1}$$

$$(Ni)_{minI}^{\circ} = 1,005 \cdot 10^{-2} \text{ mole.l}^{-1}$$

$$K_{Co} = 3,3 \pm 0,2 \cdot 10^4$$

Nous obtenons alors :

$$K_{Ni} = 1,36 \cdot 10^4$$

Un calcul d'erreur peut s'effectuer.

$$\frac{\Delta K_{Ni}}{K_{Ni}} = \frac{\Delta K_{Co}}{K_{Co}} + \frac{\Delta (Ni)_{minI}^{\circ}}{(Ni)_{minI}^{\circ}} + \frac{\Delta B}{B}$$

Les erreurs sur $(Co)_{minI}^{\circ}$ et $(Ni)_{minI}^{\circ}$ peuvent être tenues pour négligeables. Alors :

$$\frac{\Delta K_{Ni}}{K_{Ni}} = 0,2$$

$$\text{soit : } K_{Ni} = 1,4 \pm 0,2 \cdot 10^4$$

III.2.4 - Conclusion.

Nous avons noté, que la séparation du couple Co-Ni était possible mais peu intéressante car les valeurs des constantes K_{Co} et K_{Ni} sont trop proches. De plus le fait que les deux complexes soient de forme 1-2 ne permet pas de trouver un domaine de concentration où la séparation puisse être meilleure puisque le rapport $D_{Co} \cdot D_{Ni}^{-1}$ est constant.

Par contre nous retiendrons que l'étude du mélange Co-Ni ne présente pas de difficulté et permet de vérifier chacune des deux constantes. Les deux cations n'interférant pas entre eux.

III.3 - Etude comparée des agents TPPO-TPAO et TOPO avec le cobalt II.

Il nous a paru intéressant de comparer ces trois agents dont l'étude avec le cobalt II a été réalisée précédemment par nous mêmes (20) pour TPPO et TPAO et présentement pour la TOPO.

III.3.1 - Etude de la TPPO.

Cet agent est relativement faible. Il conduit à l'équilibre :



Nous avons vérifié qu'il était unique de 10^{-1} à 10^{-5} mole.l⁻¹ en cobalt initial.

La valeur $K = 200 \pm 10$ a toujours été retrouvée, sauf pour 0,15 mole.l⁻¹ où nous avons obtenu $K = 234$ (20). La figure (III.8) résume les essais effectués pour $(Co)_{min} = 10^{-5}$ mole.l⁻¹.

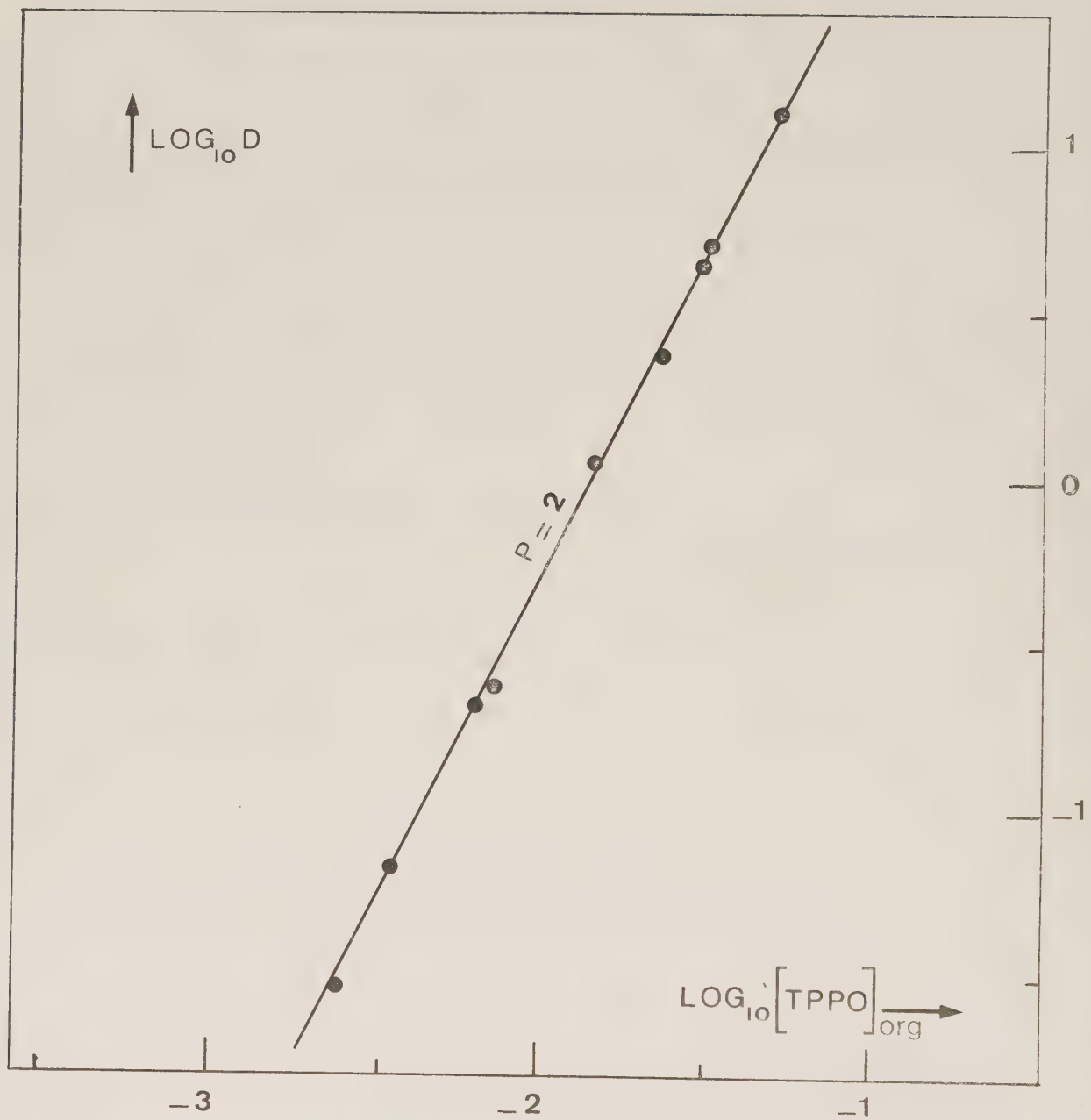
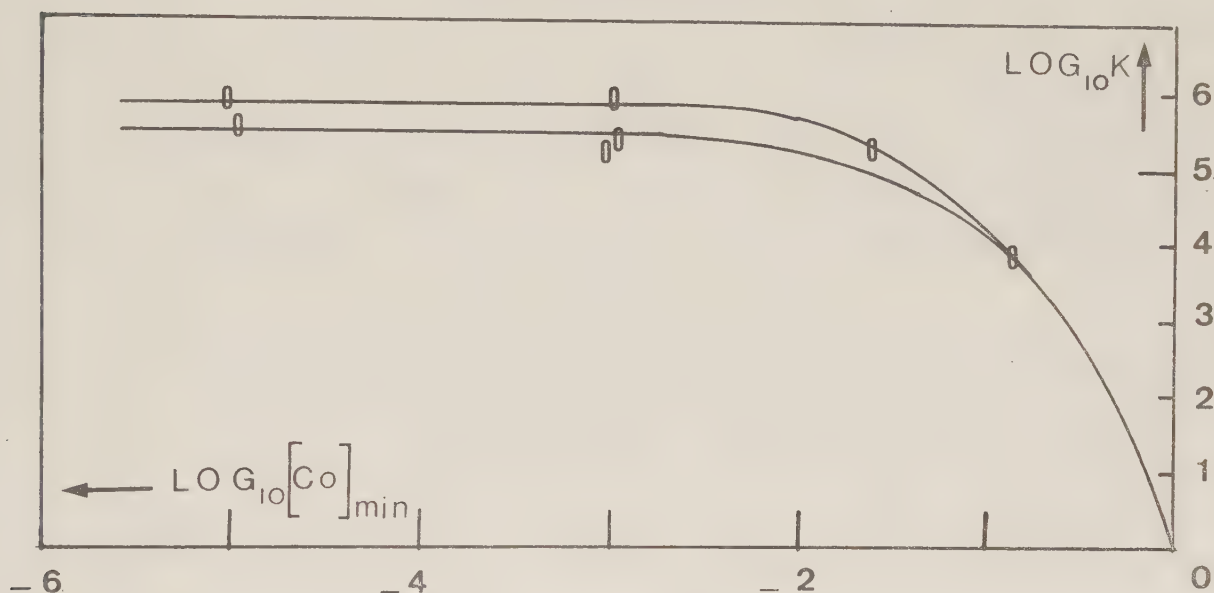


FIGURE III.8.

III.3.2 - Etude de la TPAO

Lorsque nous avons étudié cet agent (20) pour de fortes concentrations initiales en métal ($0,15 \text{ mole.l}^{-1}$) nous avons obtenu $K = 8,83.10^3$. Une étude plus récente (108) à $2,5.10^{-2} \text{ mole.l}^{-1}$ a fourni $K = 1,48.10^5$. Enfin en opérant avec des concentrations inférieures à $10^{-3} \text{ mole.l}^{-1}$, avec ^{60}Co , la valeur de K s'est trouvée être encore supérieure mais stabilisée vers 5.10^5 . La figure (III.9) montre l'évolution de K .



III.3.3 - Confrontation des trois agents : TPPO, TPAO et TOPO.

Il ressort de ce que nous venons d'exposer que pour des concentrations très faibles en métal initial nous avons l'ordre :

$$\text{TPPO} \ll \text{TOPO} < \text{TPAO}$$

Le tableau III.6 résume les différentes valeurs de K .

TABLEAU III.6

$(Co)_{minI}$	K_{TPPO}	K_{TPAO}	K_{TOPO}
0,15	234	$8,83.10^3$	1.10^4
$2,5.10^{-2}$	200	$1,48.10^5$	$3,3.10^4$
$< 10^{-3}$	200	$\sim 5.10^5$	$3,3.10^4$

III.4 - Conclusion générale.

Le chapitre que nous venons d'exposer avait pour but essentiel de tester la TOPO dans notre système sels fondus, OMD à 160°. Nous avons vu qu'il était possible, à partir des méthodes de calculs du chapitre II, de prouver l'existence de la, ou des formes extraites.

L'étude de Co, bien que relativement simple a permis de saisir l'ordre d'application des méthodes et le nombre nécessaires d'expérimentations qui pourraient éviter toute ambiguïté sur la connaissance de a et n. Nous trouvons dans le cas présent un seul complexe de type 1-2 avec la valeur $K_{1-2} = 3,3 \pm 0,2.10^4$.

La comparaison des agents TPPO, TPAO et TOPO autorise quelques remarques. La liaison As(O) étant plus polarisée que la liaison P(O) et présentant une interaction π atténuée, car As est moins électronégatif que P, la TPAO a le plus fort pouvoir d'extraction. Par contre en comparant la TPPO et la TOPO nous constatons que la présence de noyaux aromatiques dans la TPPO provoque une grande interaction électron π , liaison P(o) qui en affaiblit le caractère donneur et explique la faiblesse de la constante trouvée pour (Co-TPPO) L'encombrement stérique de la TPPO par rapport à celui présenté par la TOPO n'aurait pas expliqué à lui seul cette différence.

La TOPO se révèle être un très bon agent d'extraction. Enfin nous retiendrons que la séparation du couple Co-Ni par la TOPO n'est pas satisfaisante, et même inférieure à celle que nous avons réalisée avec la TPAO.(20)

C H A P I T R E I V

ETUDE DES PARTAGES DE QUELQUES TERRES RARES

AVEC LES AGENTS : TPPO-TPAO-TOPO

L'étude que nous présentons dans ce chapitre a trait à l'extraction de quelques terres rares par deux agents, TPPO et TPAO, déjà éprouvés avec le cobalt et le nickel (20) et par la TOPO étudiée au chapitre précédent.

Des essais préliminaires ayant montré que ces trois agents pouvaient extraire les terres rares, il nous a paru intéressant de déterminer les caractéristiques des partages qu'ils fourniraient ainsi que d'établir une comparaison de leurs comportement.

Notre choix s'est porté sur six éléments : Praséodyme, Néodyme, Europium, Gadolinium, Erbium et Ytterbium. Nous avons opté pour ceux-ci car ils possèdent des numéros atomiques croissants répartis sur l'ensemble des quatorze terres rares. Trois d'entre ces éléments ont été étudié par comptage radiochimique car leur activation sous flux de neutrons (réaction n, γ) était favorable. Ce sont le Praséodyme, l'Europium et l'Ytterbium. Les trois autres terres rares ont été suivies par dosages spectrophotométriques avec l'Alizarine sulfonate de Baryum.

Mis à part le Praséodyme qui fournit un radioisotope de période 19 heures et par voie de conséquence plus délicat à étudier en raison de la célérité à apporter aux mesures, l'Europium 152 et 154, l'Ytterbium 169 - 175 et 177 n'ont posé aucun problème particulier. Ces trois radioisotopes ont apporté une plus grande souplesse pour l'étude des séparations que nous discuterons au chapitre suivant

Nous avons divisé le chapitre IV en quatre parties. Au cours des trois premières nous exposerons

les comportements des terres rares vis à vis de chacun des agents TPPO-TPAO-TOPO. Dans la quatrième partie nous présenterons une étude de couples mixtes Co-Nd et Co-Gd à partir desquels nous avons tenté de préciser les valeurs des constantes calculées auparavant.

Les sels de terres rares utilisés ont été de marque : LEICO. INDUSTRIES. INC. Ce sont les nitrates hexahydratés que nous avons choisis. Les agents extrac-
tants ont diverses provenances :

TPPO : FLUCKA A.G.
TPAO : FLUCKA A.G.
TOPO : EASTMAN KODAK CO.

IV.1.- Etude de l'oxyde de triphénylphosphine (TPPO).

Cet agent a été utilisé avec les trois éléments suivants : Nd, Gd, Er.

Les complexes connus de ces terres rares avec la TPPO ont été mentionnés au chapitre I. Nous avons alors montré l'influence des conditions opératoires sur l'espèce synthétisée, d'autant que des traitements thermiques relativement doux (100°C) provoquent des modifications notables (57-58).

Il ressort finalement de tous ces articles que plusieurs formes peuvent exister. Nous ne pouvions en conséquence prévoir celles que nos partages reveleraient et nous avons été amenés à les envisager toutes puis à justifier par calcul celles réellement présentes. Cependant en règle générale les complexes n'ont qu'un seul atome métallique central et nous avons admis que les formes extraites seraient :

$$M_a(NO_3)_3 L_n \text{ avec } a = 1.$$

Par ailleurs le système $LiNO_3$ - KNO_3 fondu, OMD à 160° ne permet pas de disposer de moyens analytiques classiques pour étudier les complexes extraits, et seuls les calculs conduisent aux valeurs de n .

Des études préliminaires ont montré que pour Nd.Gd et Er l'équilibre était atteint au bout de 45 minutes et nous avons opté pour une durée de 60 minutes pour chaque partage.

Après séparation nous avons dissous la phase minérale dans l'eau et traité en réextraction par l'eau la phase organique. D'une façon générale les résultats des dosages menés sur ces deux phases ont été concordants. Les complexes des terres rares sont facilement décomposés par l'eau (57).

L'unicité des formes extraites n'étant pas établie à priori nous avons résolu chaque système par application des expressions (II.25) et (II.26) du chapitre II et testées au chapitre III.

Nous rappelons que :

$$(L_T)_{org} = (L_1)_{org} + n (M)_{org} \quad (II.25)$$

$$(L_T)_{org} = (L_1)_{org} + p (M)_{min} \quad (II.26)$$

Ces deux expressions permettent de fixer n et p pour des valeurs de D arbitraires. Lorsque n est unique nous avons utilisé la méthode directe pour le calcul de K . La méthode logarithmique n'a servi que pour le cas où la concentration initiale en métal était faible et autorisait l'écriture : $(L_T)_{org} = (L_1)_{org}$.

IV.1.1 - Etude du Néodyme.

Les résultats de la microanalyse des complexes synthétisés à 20°C dans l'Ethanol laissaient prévoir plusieurs formes. L'application de II.25 et II.26 était nécessaire.

Les conditions opératoires ont été les suivantes:

$$V_m = 10,3 \text{ cm}^3 \text{ à } 160^\circ\text{C} \qquad V_o = 24,8 \text{ cm}^3 \text{ à } 160^\circ\text{C}$$

$$(\text{Nd}^{3+})_{\min} = 0,0174 ; 0,0126 ; 0,0043 \qquad \text{mole.l}^{-1}$$

La concentration en agent complexant a été variable au cours des trois séries d'essais effectuées.

Nous avons, à partir des résultats expérimentaux construit les courbes $\alpha = f([L_1]_{\text{org}})$ (figure (IV.1)). Nous en avons déduit les valeurs indiquées tableau (IV.1) de $[L_1]_{\text{org}}$, n et p pour des valeurs arbitraires de D.

Nous pouvons affirmer que les valeurs de n obtenues ne révèlent qu'un seul complexe de formule :



Déterminons alors sa constante d'équilibre d'extraction compte tenu du tableau (IV.1) nous pouvons connaître la valeur de $[L_1]_{\text{org}}$ correspondant à chaque valeur de D. Le tableau (IV.2) fournit les résultats de l'application des expressions (II.25) et (II.26) ainsi que les valeurs de K obtenues de trois façons différentes :

$$(a) \text{ par } K = \frac{1}{3} \cdot P([L_1]_{\text{org}})^{-3}$$

$$(b) \text{ par } K = D([L_1]_{\text{org}})^{-3}$$

$$(c) \text{ par application de la méthode directe}$$

sur les courbes $\alpha = f(L_T)_{org}$ au point $\alpha = \frac{1}{3} e$ qui correspond au point d'inflexion des courbes ayant $n = 3$
 Nous rappelons que la valeur K est :

$$K = \frac{V_m}{2V_o \left((L_T)_{org} - e \right)^3}$$

TABLEAU (IV.2)

D	Expression A: $(L_1)_{org}$	Expression B: $(L_1)_{org}$	$(L_1)_{org}$ moyen	K selon (a)	K selon (b)
0,2	0,0235	0,0250	0,0242	$1,385.10^4$	$1,41.10^4$
0,4	0,0330	0,0330	0,0330	$0,810.10^4$	$1,11.10^4$
0,6	0,0405	0,0408	0,0402	$0,606.10^4$	$0,924.10^4$
0,8	0,0460	0,0455	0,0457	$0,526.10^4$	$0,842.10^4$
1	0,0505	0,0480	0,0492	$0,526.10^4$	$0,840.10^4$
1,4	0,053	0,0520	0,0525	$0,606.10^4$	$0,974.10^4$
1,8	0,056	0,0550	0,0555	$0,756.10^4$	$1,050.10^4$

TABLEAU IV.2 Bis

$(Nd)_{min}$	K selon (c)
0,0174	$0,925.10^4$
0,0126	$0,875.10^4$
0,0043	$1,11.10^4$

TABLEAU IV.1

D	(Nd) _{min} = 0,0174			(Nd) _{min} = 0,0126			(Nd) _{min} = 0,0043			n	p
	(Nd) _{org}	(Nd) _{min}	(L _T) _{org}	(Nd) _{org}	(Nd) _{min}	(L _T) _{org}	(Nd) _{org}	(Nd) _{min}	(L _T) _{org}		
0,2	0,00243	0,01171	0,0293	0,00143	0,00934	0,0293	0,0005	0,00284	0,0256	3	0,580
0,4	0,00382	0,00965	0,0418	0,00229	0,00735	0,0386	0,00070	0,00234	0,0351	3	0,875
0,6	0,00474	0,00756	0,0498	0,00278	0,00608	0,0465	0,00088	0,00192	0,0430	3	0,100
0,8	0,00538	0,00640	0,0559	0,00318	0,00515	0,0544	0,00100	0,001625	0,0484	3	1,500
1	0,00646	0,00555	0,0600	0,00349	0,00436	0,0581	0,00109	0,00142	0,0529	3	1,875
1,4	0,00646	0,00447	0,0661	0,00384	0,00355	0,0641	0,00122	0,001115	0,0661	3	2,67
1,8	0,00685	0,00376	0,0715	0,00407	0,00301	0,0675	0,00128	0,00095	0,0594	3	3,88

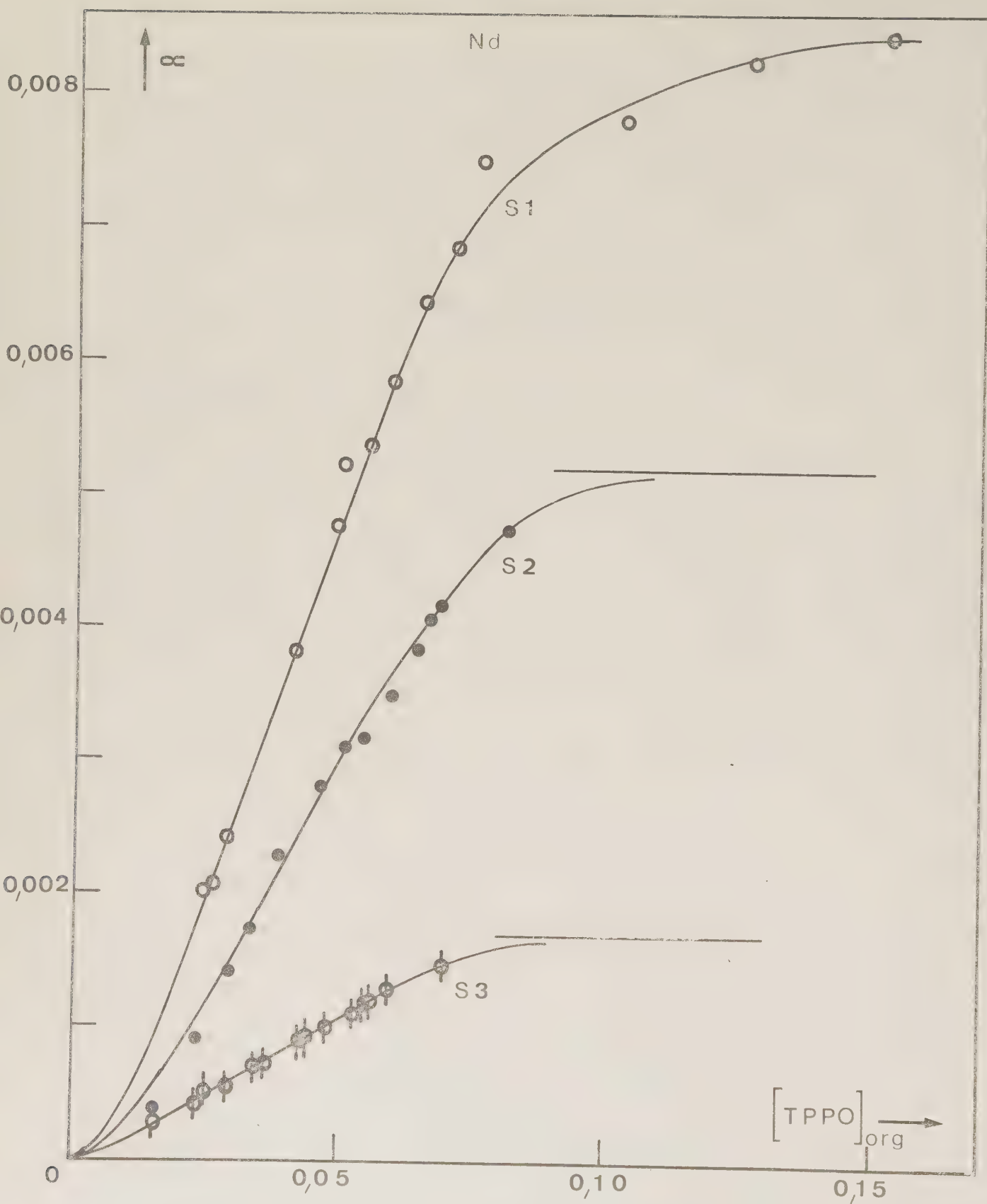


FIGURE : IV.1. Représentation selon la methode directe des séries : 1,2 et 3 du tableau IV.1.

Au vu des tableaux IV.2 et IV.2 Bis il semble que les valeurs de K calculées selon (a) soient un peu faibles à l'exclusion de la valeur obtenue pour $D = 0,2$ qui est trop forte pour (a) et (b).

En réalité l'évaluation de la pente donnée par l'expression II.25. est assez délicate à obtenir graphiquement et les causes d'erreurs sont ici plus fortes. Les valeurs recueillies par l'application de (c) sont par contre assez semblables et concordent bien avec celles obtenues selon (b).

Finalement nous adoptons :

$$K = 0,9 + 0,1.10^4$$

Discussion :

De nombreux auteurs (56-109-110-112) ont noté l'existence de l'interaction des ions nitrates avec les lanthanides, soit dans les sels fondus (nitrates alcalins) soit dans les solutions aqueuses contenant HNO_3 de 1 M à 15 M. Les études ont été surtout spectrales.

Les travaux de W.T. CARNALL (10) dans l'eutectique Li-K-NO_3 à 150° ne mentionnent pas ce fait mais ceux de J. PADOVA (43) dans l'eutectique Na-K-NO_3 à 273° le signalent nettement. Il apparaît qu'en dessous de la concentration 0,9 M l'espèce présente est Nd^{3+} mais que pour des concentrations supérieures une seconde espèce, qui n'est pas précisée, apparaît.

Au cours de l'étude de notre système nous nous sommes placés successivement à des concentrations initiales

53 : 71,5 et 209 fois plus faibles que 0,9 M si bien que nous avons admis n'avoir que l'espèce Nd^{3+} , en solution et calculé D en écrivant que $\sum (\text{Nd})_{\min} = (\text{Nd}^{3+})_{\min}$.

Les interactions signalées pour le Néodyme existent aussi pour les autres terres rares à des taux souvent moindres (111).

IV.1.2 - Etude du Gadolinium.

Une étude similaire à la précédente a été effectuée avec le Gadolinium ; nous avons utilisé le nitrate de Gadolinium hexahydraté. Les conditions opératoires ont été les suivantes (en mole.l^{-1}) :

Série	$(\text{Gd}^{3+})_{\min I}$	$V_m \text{ cm}^3$	$V_o \text{ cm}^3$	$\theta ^\circ \text{C}$	$(\text{TBPO})_{\text{org}}$
1	0,0164	15,5	27,5	160	Variable
2	0,0111	10,3	24,8	160	"
3	0,0037	10,3	24,8	160	"

Une étude à nouveau attribué à D des valeurs arbitraires et avons appliqué les expressions (II.25) et (II.26). Les courbes $\alpha = f((L_T)_{\text{org}})$ ont fourni les valeurs correspondantes de α , $(\text{Gd}^{3+})_{\min}$ et $(L_T)_{\text{org}}$ (figure IV.2). Le tableau IV.3 donne les résultats obtenus, exprimés en mole.l^{-1} .

Les courbes obtenues selon II.25 sont des droites dont la pente n'est pas en entier pour D faible, puis ensuite ont une forme quelconque. Il en résulte que ne pouvant trouver un n entier, le système comporte deux ou plusieurs complexes simultanément extraits.

Nous appliquons alors II.26 qui fournit ici

TABLEAU IV.3

D	Série 1			Série 2			Série 3		
	(Gd) _{min}	(Gd) _o	(L _f) _o	(Gd) _{min}	(Gd) _o	(L _f) _o	(Gd) _{min}	(Gd) _o	(L _f) _o
0,3	0,0107	0,00322	0,0202	0,00645	0,00191	0,0155	0,000045	0,000045	0,011
0,5	0,0096	0,00384	0,0226	0,00565	0,00227	0,0175	0,000755	0,000755	0,013
0,8	0,0067	0,00427	0,0241	0,00503	0,00252	0,0202	0,000635	0,000635	0,014
0,1	0,00795	0,00476	0,0256	0,00513	0,00274	0,0216	0,000591	0,000591	0,016
0,2	0,0059	0,00582	0,0318	0,00330	0,00325	0,0234	0,000109	0,000109	0,020
0,5	0,00446	0,00672	0,0370	0,00241	0,00362	0,00329	0,000017	0,000120	0,013

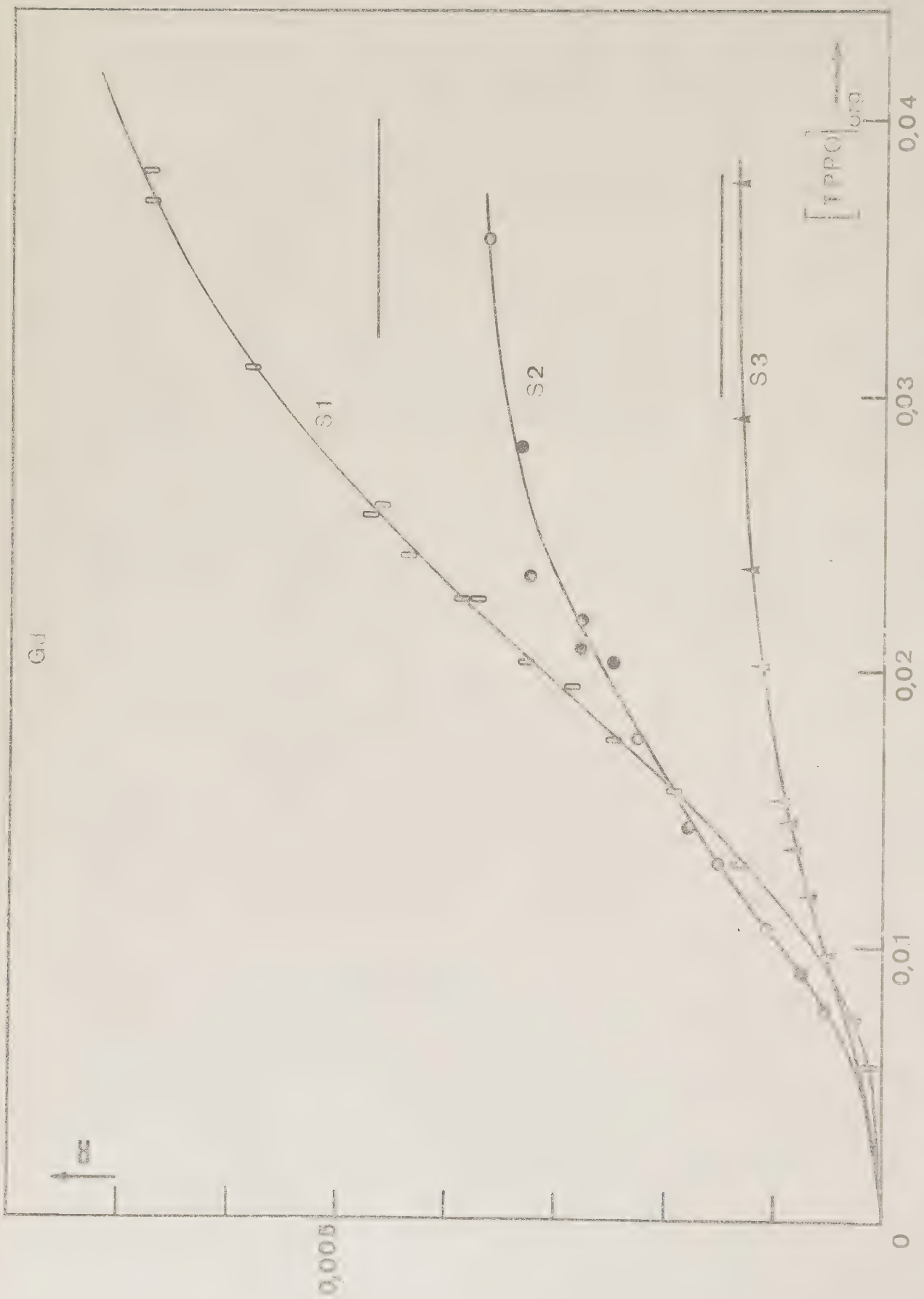


FIGURE 1. Gd concentration, as a function of the relative concentration, $[Tppo]_{org}$, of the relative concentration, $[Tppo]_{org}$, of the relative concentration, $[Tppo]_{org}$, of the relative concentration, $[Tppo]_{org}$.

des droites de pentes variables puisque nous rappelons que :

$$p = \sum_1^n K_{1-n} (L_1)^n$$

à la condition que les complexes soient mononucléaires. Cette pente p a donc la même valeur pour D donné, dans les trois séries 1-2 et 3. Nous avons évalué graphiquement ces pentes et la figure IV.3 montre les droites obtenues. Les valeurs de $(L_1)_{org}$ sont extrapolées. Nous avons calculé les produits $p (L_1)_{org}^{-1}$ et $p (L_1)_{org}^{-2}$.

Nous constatons que la limite de $p (L_1)_{org}^{-1}$ pour $(L_1)_{org} \rightarrow 0$ est nulle ce qui implique l'absence du complexe de type 1-1, c'est à dire ici : $Gd(NO_3)_3 \cdot TPPO$.

Par contre $p (L_1)_{org}^{-2}$ est une droite qui donne pour $(L_1)_{org} \rightarrow 0$ la valeur de $2 K_{1-2}$, K_{1-2} étant la constante de formation de $Gd(NO_3)_3 \cdot (TPPO)_2$ et pour pente la valeur de $3 K_{1-3}$, K_{1-3} étant celle de $Gd(NO_3)_3 \cdot (TPPO)_3$.

Le tableau (IV.4) résume ces divers calculs. Pour ce tableau nous avons adopté les notations :

$$A : p (L_1)_{org}^{-1}$$

$$B : p (L_1)_{org}^{-2}$$

$$C : D (L_1)_{org}^{-2}$$

$$E :: (p-2D)(L_1)_{org}^{-3} \text{ soit } 3 K_{1-3}$$

$$F : (3D-p)(L_1)_{org}^{-2} \text{ soit } 2K_{1-2}$$

Pour préciser davantage les valeurs des constantes K_{1-2} et K_{1-3} que révèle le tableau IV.4, colonnes E et F nous avons traité en fonction de $(L_1)_{org}$ les expressions $D(L_1)_{org}^{-2}$ et $p(L_1)_{org}^{-2}$. La représentation graphique fournit deux droites. Nous pouvons alors écrire :

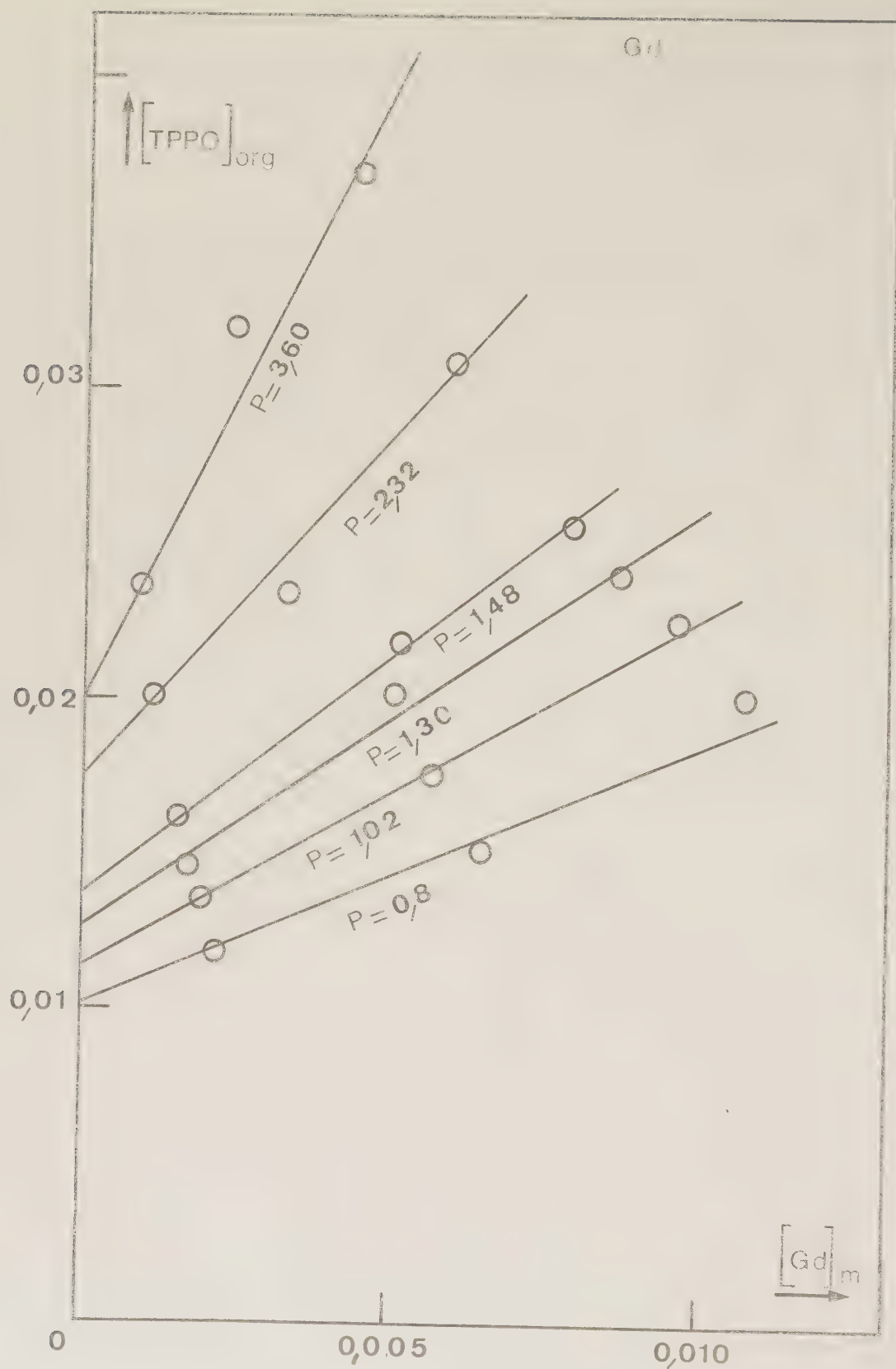


FIGURE : IV.3. Détermination des valeurs de : p dans le cas du Gadolinium. (Application de la relation II.26. du chapitre II)

TABLEAU IV.4

D	p	$(L_1)_{org}$	A	B	C	E	F
0,3	0,8	0,0102	80	$0,77.10^4$	$2,88.10^3$	$1,89.10^5$	1.10^3
0,4	1,02	0,0120	85	$0,71.10^4$	$2,78.10^3$	$1,28.10^5$	$1,25.10^3$
0,5	1,5	0,0130	100	$0,77.10^4$	$2,96.10^3$	$1,37.10^5$	$1,18.10^3$
0,6	1,8	0,0140	106	$0,75.10^4$	$3,06.10^3$	$1,03.10^5$	$1,63.10^3$
1	2,32	0,0170	136,5	$0,81.10^4$	$3,46.10^3$	$0,66.10^5$	$2,35.10^3$
1,5	3,60	0,020	180	$0,90.10^4$	$3,75.10^3$	$0,75.10^5$	$2,25.10^3$

$$D(L_1)_{org}^{-2} = K_{1-2} + K_{1-3} (L_1)_{org}$$

$$p(L_1)_{org}^{-2} = 2K_{1-2} + 3K_{1-3} (L_1)_{org}$$

et traitant par la méthode des moindres carrés les droites ainsi obtenues nous atteignons à nouveau K_{1-2} et K_{1-3} , tableau IV.5.

TABLEAU IV.5

Droite .	pente	ordonnée à l'origine	K_{1-2}	K_{1-3}
$D(L_1)_{org}^{-2} = f((L_1)_{org})$	$0,685.10^5$	$2,10.10^3$	$2,10.10^3$	$0,685.10^5$
$p(L_1)_{org}^{-2} = f((L_1)_{org})$	$2,10.10^5$	$4,70.10^3$	$2,35.10^3$	$0,70.10^5$

Si nous comparons alors les valeurs obtenues sur l'ensemble des points de $D = 0,3$ à $D = 1,5$ pour $D(L_1)_{org}^{-2} = f((L_1)_{org})$ et de $D = 0,4$ à $D = 1,5$ pour $p(L_1)_{org}^{-2} = f((L_1)_{org})$ avec les valeurs obtenues points par points dans les deux dernières colonnes du tableau IV.5 nous constatons que l'accord est assez bon pour $D = 0,6 - 1$ et $1,5$ mais il est moins bon pour $D = 0,3 - 0,4 - 0,5$. Ceci est dû en partie au fait que l'évaluation des pentes selon l'expression B n'est pas toujours aisée. Il semble bien que les valeurs les plus élevées con-

duisent aux meilleurs résultats car la répercussion de l'erreur est plus faible sur :

$$K_{1-3} = (p-2D)(L_1)_{\text{org}}^{-3}$$

$$\text{et } K_{1-2} = (3D-p)(L_1)_{\text{org}}^{-2}$$

étant donné que les différences $p-2D$ et $3D-p$ sont plus grandes.

Nous adopterons les valeurs :

$$K_{1-2} = 2,2 \pm 0,2 \cdot 10^3$$

$$K_{1-3} = 0,7 \pm 0,1 \cdot 10^5$$

Nous sommes donc, à 160° dans les polyphényles, en présence de deux complexes :



IV.1.3 . Etude de l'Erbium

Avec l'étude de l'Erbium nous nous proposons de tester un lanthanide plus lourd que les précédents et de numéro atomique plus élevé (^{60}Nd , ^{64}Gd , ^{68}Er). Etant donné l'apparition d'un complexe 1-2 avec Gd nous pensions ici obtenir uniquement ce complexe compte tenu du fait que le rayon ionique diminuant fortement l'encombrement stérique jouerait un rôle dans l'approche des molécules de TPPO.

Nous avons opéré dans les conditions suivantes: (en mole.l⁻¹)

SERIE	$[\text{Gr}]_{\text{min}}$	V_m	V_o	θ°	TPPO
1	0,0165	15,5	24,9	160	variable
2	0,0105	10,3	24,9	160	..

Les courbes de la figure IV.4. sont représentatives des fonctions $\alpha = f((L_1)_{\text{org}})$ pour les séries 1 et 2. Comme précédemment le tableau IV.6. fournit une partie des résultats expérimentaux pour des valeurs de D arbitraires.



Le tableau IV.6 semble confirmer la présence d'un complexe 1-2 car les valeurs de n sont voisines de 2.

Le produit $D (L_1)_{org}^{-2}$ fournit directement les valeurs de K_{1-2} tandis que $(L_1)_{org}^{-2}$ fournit celles de $2K_{1-2}$. L'accord est encore assez bon. Sachant que la forme 1-2 est présente et sûrement grandement majoritaire vis à vis de toute forme nous avons appliqué la méthode directe au calcul de K_{1-2} pour chacune des deux séries.

Nous avons obtenu ; pour les valeurs prises au point d'inflexion ($\alpha = \frac{2}{3}$);

$$\text{série 1} : K_{1-2} = 0,97 \cdot 10^4$$

$$\text{série 2} : K_{1-2} = 1,19 \cdot 10^4$$

Nous avons finalement adopté : $K_{1-2} = 1 \pm 0,2 \cdot 10^4$

IV.1.4 - Comparaison des comportements de la TPPO vis à vis des trois terres rares étudiées : Nd - Gd - Er.

Pour effectuer cette comparaison nous calculons les valeurs de D que nous donnerions pour différentes valeurs de $(L_1)_{org}$ qui sont assimilables à $(L_1)_{org}$ dans la mesure où la concentration en métal en phase minérale est faible. Le tableau IV.7 donne quelques résultats en se souvenant que : $D = \sum_{i=1}^n K_{1-n} (L_1)_{org}^n$

TABLEAU IV.7.

(L_1)	D_{Nd}	D_{Gd}	D_{Er}
10^{-4}	10^{-8}	$2,2 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}
$5 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,42 \cdot 10^{-2}$	0,25
10^{-2}	$9 \cdot 10^{-3}$	0,290	1,00
$2 \cdot 10^{-2}$	$7,2 \cdot 10^{-2}$	1,440	4,00
$3 \cdot 10^{-2}$	0,243	3,770	9,00
$4 \cdot 10^{-2}$	0,576	8	16,00
10^{-1}	9	72,2	100
$2 \cdot 10^{-1}$	72	648	400

TABLEAU IV.6

i	Série 1			Série 2			n	p	$(L_1)_{org}$ extr.	$(L_1)^{-2}_{org}$	$P(L_1)^{-2}_{org}$
	$(Er)_{org}$	$(Er)_{min}$	$(L_T)_{org}$	$(Er)_{org}$	$(Er)_{min}$	$(L_T)_{org}$					
0,2	0,00283	0,01740	0,00905	0,00146	0,00727	0,00245	1,80	0,409	0,0038	$1,39 \cdot 10^4$	$2,84 \cdot 10^4$
0,3	0,00385	0,01050	0,01230	0,00188	0,00624	0,00887	2,13	0,817	0,0052	$1,11 \cdot 10^4$	$3,03 \cdot 10^4$
0,4	0,00476	0,00665	0,01430	0,00220	0,00548	0,01025	1,84	0,950	0,0062	$1,04 \cdot 10^4$	$2,34 \cdot 10^4$

TABLEAU IV.8

i	Série 1			Série 2			n	p	$(L_1)_{org}$ extr.	$P(L_1)^{-3}_{org}$ 3	$\frac{D}{(L_1)^3_{org}}$
	$(Nd)_{org}$	$(Nd)_{min}$	$(L_T)_{org}$	$(Nd)_{org}$	$(Nd)_{min}$	$(L_T)_{org}$					
0,2	0,00022	0,01240	0,00093	0,00058	0,00264	0,00212	2,99	0,97	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$8,34 \cdot 10^9$	$7,85 \cdot 10^9$
0,3	0,00074	0,01470	0,01470	0,0195	0,00195	0,00287	3,04	1,99	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$7,24 \cdot 10^9$	$6,6 \cdot 10^9$
0,4	0,00174	0,0063	0,01740	0,0155	0,00155	0,00344	3,03	2,95	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$8,94 \cdot 10^9$	$8,13 \cdot 10^9$
0,5	0,00174	0,00570	0,01740	0,0124	0,00124	0,00368	3,01	3,92	$5 \cdot 10^{-4}$	$10,5 \cdot 10^9$	$7,6 \cdot 10^9$

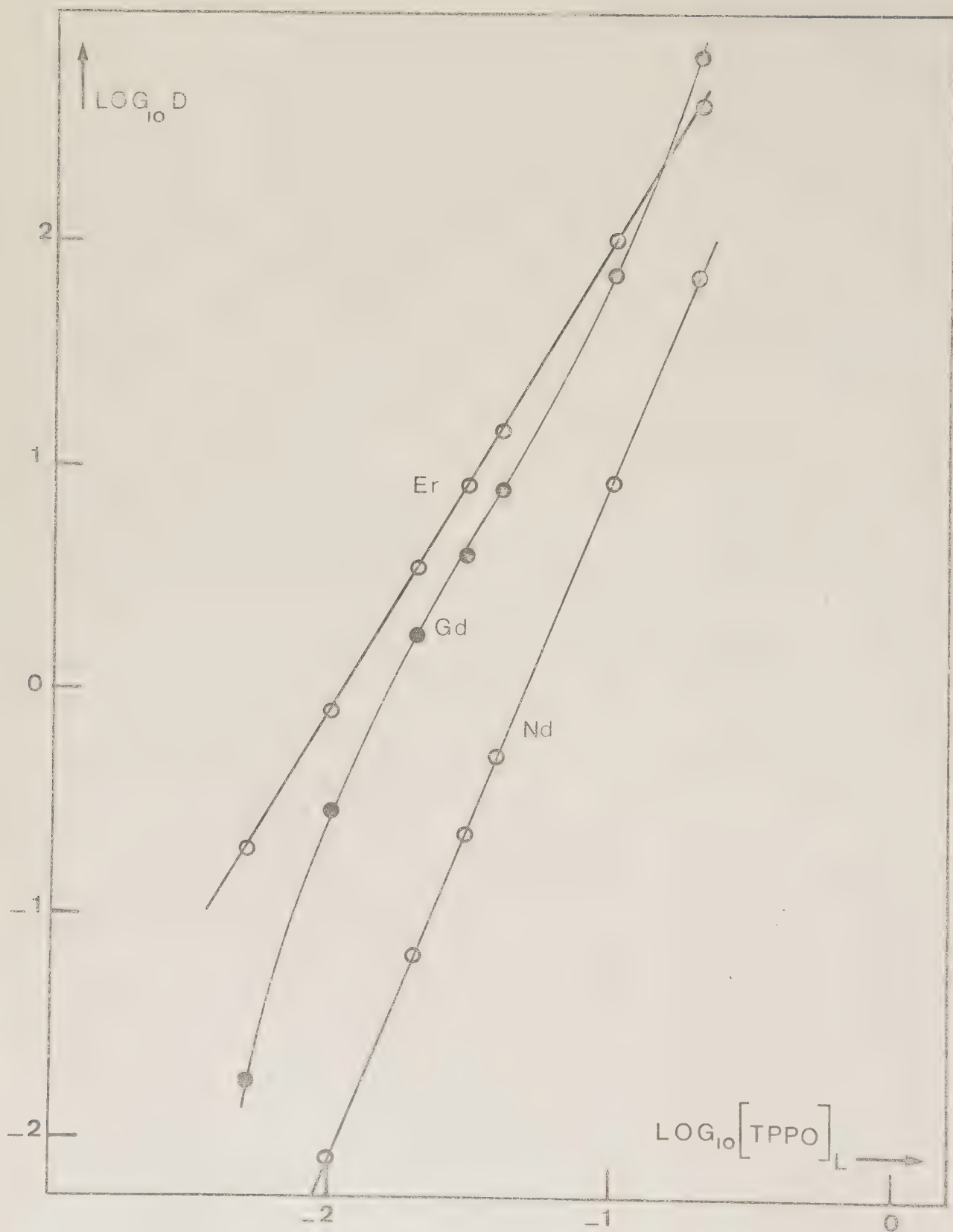


FIGURE : IV.5. Evolution comparée des coefficients de distribution de Nd, Gd, Er, pour des valeurs communes de $(\text{TPPO})_{\text{org}}$ libre.

La figure IV.5 traduit les valeurs du tableau IV.7. Il est manifeste que des séparations de terres rares sont à envisager, en particulier celles de numéro atomique élevé de celles de numéro atomique faible. Dans le cas présent le couple Er - Nd donnerait de bons résultats tandis que le couple Er - Gd serait moins favorable vu l'écart de numéro atomique et l'existence de 2 formes 1-2 et 1-3 pour Gd.

IV.2 - Etude de la TPAO.

De façon analogue à l'étude que nous venons de présenter nous avons utilisé la TPAO comme agent d'extraction car nous connaissons son comportement complexant à 160° dans notre système, vis à vis de Co^{II} et Ni^{II} (20).

IV.2.1 - Etude du Néodyme.

Les conditions opératoires ont été les suivantes :

Série	$(\text{Nd})_{\min \text{I}}$	V_m	V_o	θ	TPAO
1	0,017	15,5	27,5	160°C	variable
2	0,004	10,3	24,9	160°C	variable

Nous avons appliqué les relations II.25. et II.26. pour quatre valeurs arbitraires de D qui ont fourni les valeurs correspondantes de α , $(\text{Nd}^{3+})_{\min}$, $(L_T)_{\text{org}}$, et $(L_1)_{\text{org}}$ extrapolé à partir des courbes $\alpha = f((L_T)_{\text{org}})$, figure IV.6. Le tableau IV.8. donne ces résultats. Se souvenant que si n est entier sa valeur correspond au nombre de molécules d'agent complexant liées nous concluons que la forme extraite est $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\text{TPAO})_3$.

Nous rappelons aussi que dans le cas d'un complexe unique de cette forme 1-3 : $K = \frac{1}{3} p (L_1)_{\text{org}}^{-3}$ ou $K = D (L_1)_{\text{org}}^{-3}$

L'application de la méthode directe a posé ici quelques problèmes. En effet les valeurs de $(L_T)_{\text{org}}$ correspondant à $\alpha = \frac{1}{3} p$ (point d'inflexion) sont connues à 2 ou 3% près. La répercussion de cette erreur est considérable ainsi qu'en témoigne le tableau IV.9.

$$\text{La formule utilisée est ici : } K = \frac{V_m}{V_o \left[\sqrt[3]{2 ((L_T)_{\text{org}} - e)} \right]^3}$$

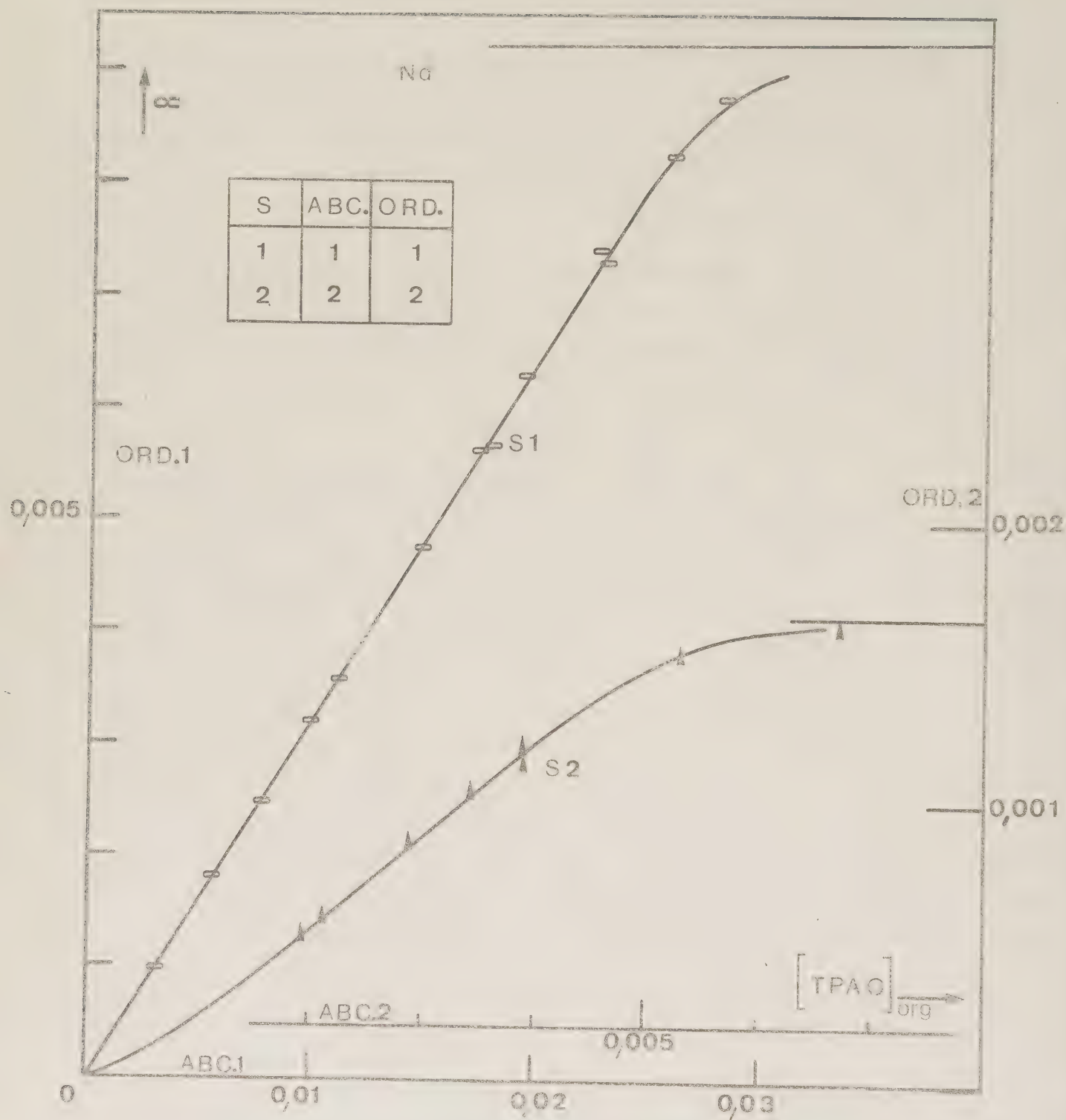


FIGURE : IV.6.

Représentation, selon la méthode directe, des séries 1 et 2 du tableau IV.8. relatives à l'extraction du Neodyme par le TPAO.

TABLEAU IV.9

Série	$0,98(L_T)$ θ	K	(L_T) θ	θ	$1,12(L_T)$ θ	θ
1	0,0094	$35,3 \cdot 10^9$	0,0096	$4,4 \cdot 10^9$	0,00999	$1,38 \cdot 10^9$
2	0,00195	$11,7 \cdot 10^9$	0,00199	$5,75 \cdot 10^9$	0,00203	$4,10 \cdot 10^9$

Il résulte des tableaux IV.8 et IV.9 que la connaissance de la constante d'équilibre K est délicate. Nous pensons ici que la méthode directe n'est plus aussi précise que l'application des expressions (II.25) et (II.26), alors qu'elle est souvent meilleure lorsque $K \leq 10^5$.

Nous avons adopté :

$$K_{1-3} = 8 \pm 3 \cdot 10^9$$

IV.2.2 - Etude du Gadolinium.

Deux séries d'expériences conduisant aux courbes $\alpha = f((L_T)_{org})$ figure (IV.7), ont été menées dans les conditions opératoires ci après :

Série	$(Gd)_{mini}$	V_m	V_o	θ	$(TPAO)_{org}$
1	0,0170	15,5	27,5	160°C	Variable
2	0,0058	10,5	24,9	160°C	Variable

Avant d'exposer les tableaux de résultats provenant des expressions (II.25) et (II.26) nous disons que les extractions ont été très importantes, ce qui entraîne une difficulté d'évaluation de la valeur de $(L_1)_{org}$ extrapolée.

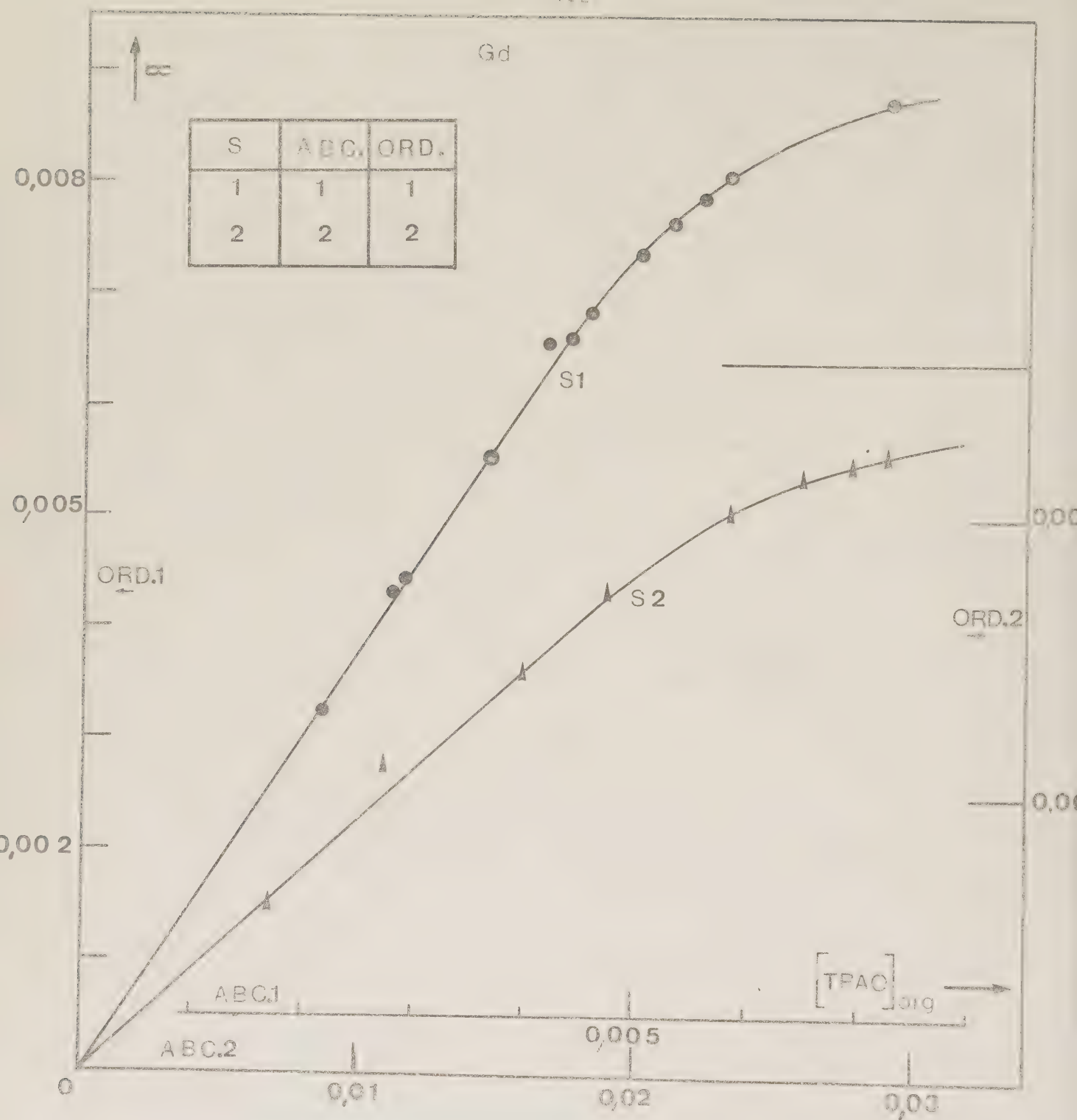


FIGURE : IV.7.

Représentation, selon la méthode directe, des séries 1 et 2 du tableau IV.10, relatives à l'extraction du gadolinium par la TPAO.

Dans le tableau IV.10. les colonnes E_1 et E_2 ont la signification suivante :

$$E_1 = \sqrt[3]{p-2D}$$

$$E_2 = \sqrt[2]{3D-p}$$

TABLEAU IV.10

D	Série 1			Série 2		
	α	$(Gd)_{min}$	$(L_T)^\circ$	α	$(Gd)_{min}$	$(L_T)^\circ$
0,3	0,00326	0,0103	0,0087	0,00111	0,00343	0,00267
0,6	0,00445	0,0078	0,01165	0,00144	0,00252	0,00400
1	0,00555	0,00596	0,01485	0,00173	0,00181	0,00475
2	0,00683	0,00353	0,01830	0,00202	0,00105	0,00586
3	0,00735	0,00254	0,0201	0,00215	0,00074	0,00649
4	0,00765	0,001972	0,02125	0,00217	0,00039	0,00686
5	0,00783	0,001644	0,02205	0,00221	0,000482	0,00724

D	P	(L_1) extrapolé	E_1	E_2	$(L_1)_{org}$ calculé
0,3	0,877	-	0,595	0,351	0,000343
0,6	1,449	0,00035	0,629	0,594	0,000443
1	2,435	0,00045	0,758	0,752	0,000547
2	5,02	0,0007	1	0,995	0,000725
3	7,57	0,00085	1,163	1,198	0,000855
4	10,39	0,00100	1,338	1,260	0,000951
5	12,75	0,00105	1,40	1,50	0,00105

Cependant nous y sommes parvenus en remarquant que :

$$p - 2D = K_{1-3} (L_1)_{\text{org}}^3$$

$$3D - p = K_{1-2} (L_1)_{\text{org}}^2$$

quand il n'y a que deux complexes de types 1-2 et 1-3. Or l'étude de la TPPD nous inclinait à supposer également ici leur existence. De ce fait nous voyons que $(L_1)_{\text{org}}$ doit évoluer comme :

$$\sqrt[3]{K_{1-3} (L_1)_{\text{org}}^3} = \sqrt[3]{p - 2D} \quad E_1$$

$$\sqrt{K_{1-2} (L_1)_{\text{org}}^2} = \sqrt{3D - p} \quad E_2$$

Sachant que ce seront les valeurs extrapolées de $(L_1)_{\text{org}}$ pour D élevé qui seront les plus précises, car les plus grandes, nous avons, en parallèle des valeurs graphiques, recalculé $(L_1)_{\text{org}}$ à partir de E_1 et E_2 et en admettant que $(L_1)_{\text{org}} = 0,00105$ est exact.

Le tableau IV.10 légitime ces hypothèses car nous voyons nettement que $(L_1)_{\text{org}}$ calculé concorde avec $(L_1)_{\text{org}}$ extrapolé tant que D est grand.

Les calculs de K_{1-2} et K_{1-3} sont effectués à partir des expressions :

$$p (L_1)_{\text{org}}^{-2} = 2K_{1-2} + 3 K_{1-3} (L_1)_{\text{org}}$$

$$D (L_1)_{\text{org}}^{-2} = K_{1-2} + K_{1-3} (L_1)_{\text{org}}$$

Les droites obtenues dans les deux cas ont été traitées par la méthode des moindres carrés. Le tableau (IV.11) consigne les valeurs obtenues pour D imposé, et le tableau (IV.12) les valeurs des constantes.

TABLEAU V.11.

D	$(L_1)_{org}$ $\times 10^4$	$p(L_1)_{org}^{-2}$ $\times 10^{-6}$	$D(L_1)_{org}^{-2}$ $\times 10^{-6}$
0,3	3,43	7,40	2,84
0,6	4,43	7,39	3,06
1	5,47	8,12	3,23
2	7,25	9,56	3,81
3	8,55	10,63	4,11
4	9,41	11,69	4,50
5	10,5	11,00	4,55

TABLEAU IV.12.

Courbe	K 1-2	K 1-3
$p(L_1)_{org}^{-2}$	$2,51 \cdot 10^8$	$2,07 \cdot 10^9$
$D(L_1)_{org}^{-2}$	$1,920 \cdot 10^6$	$2,55 \cdot 10^9$

Le calcul d'erreur sur les valeurs de K_{1-2} et K_{1-3} étant particulièrement délicat nous avons adopté les valeurs moyennes :

$$K_{1-2} = 2,2 \pm 0,3 \cdot 10^8$$

$$K_{1-3} = 2,3 \pm 0,3 \cdot 10^9$$

IV.2.3 - Etude de l'Erbium.

Nous avons effectué deux séries d'essais qui ont été suffisantes pour prouver l'unicité de la forme extraite.

Les conditions opératoires adoptées sont consignées ci-après.

Série	$(Er)_{minI}$	V_m	V_o	θ	$(TPAO)_{org}$
1	0,0170	15,5	27,5	160°C	Variable
2	0,0108	10,3	24,8	160°C	Variable

V_m et V_o sont exprimés en cm^3 .

Nous avons appliqué les expressions (II.25) et (II.26). La valeur de n , trouvée sensiblement égale à 2 a été fixée à la valeur exacte de 2 pour calculer $(L_T)_{org}$.

Les tableaux IV.13 et IV.13 Bis résument les calculs effectués à D constant. Les courbes $\alpha = f((L_T)_{org})$ de la figure IV.8 ont servi à ces déterminations.

Ces tableaux montrent clairement l'existence d'un seul complexe de type 1-2. A ce propos les valeurs de p doivent être telles que $p = 2D$, ce que nous vérifions assez bien. Les valeurs moyennes de K_{1-2} (tableau IV.13 Bis) sont à la colonne 3 : $K_{1-2} = 1,81.10^6$ et à la colonne 4 : $K_{1-2} = 1,65.10^6$.

Le complexe 1-2 étant unique la méthode directe est applicable. Nous rappelons qu'au point d'inflexion :

$$K_{1-2} = \frac{V_m}{V_o \left[\sqrt{3} ((L_T)_{org} - 0.5e) \right]^2}$$

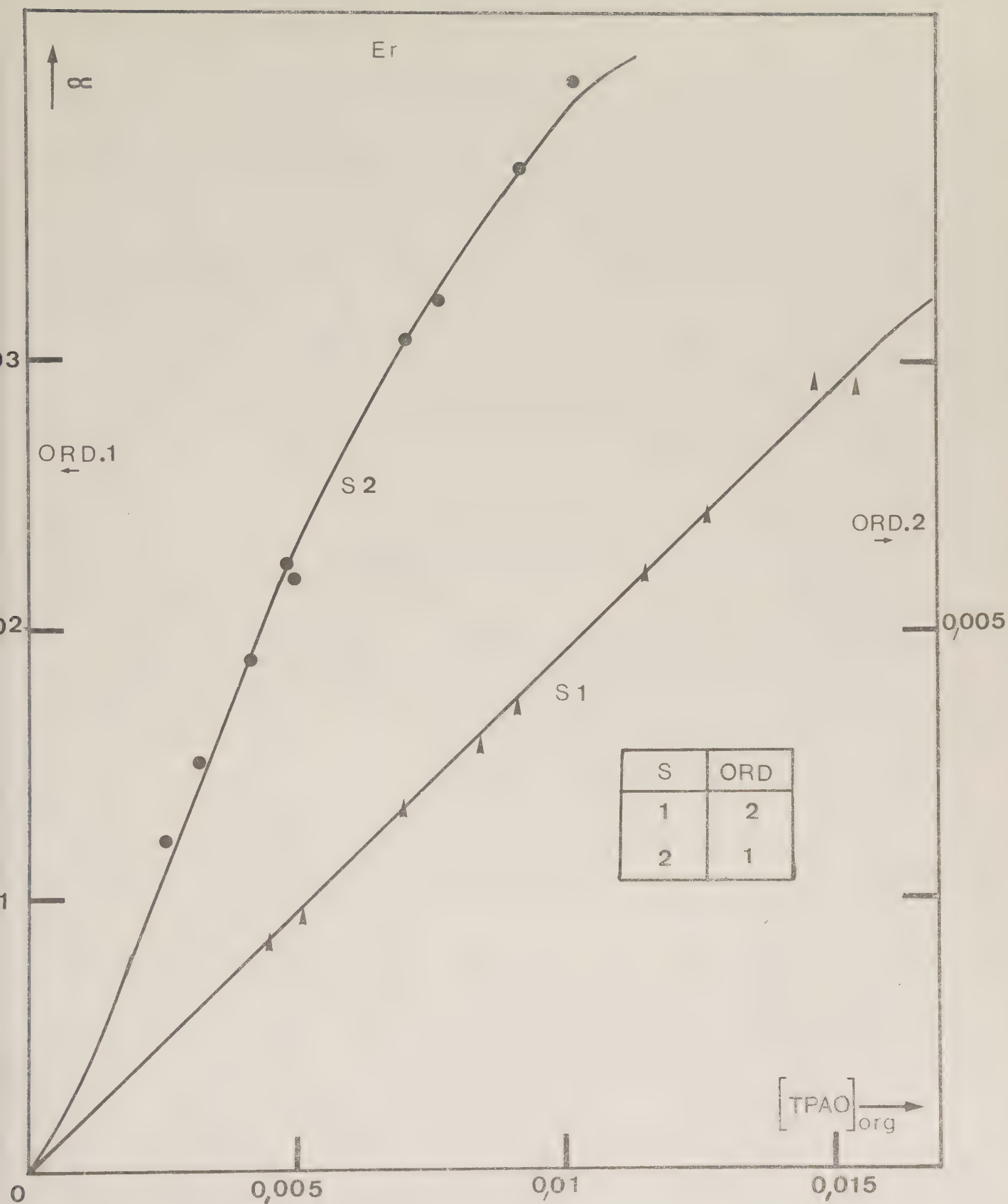


FIGURE : IV.8.

Etude du partage de l'Erbium avec la TPAO, séries 1 et 2 (Tableau IV.13)

TABLEAU IV.13

D	Série 1			Série 2			n	P
	α	$(Er)_{\min}$	$(L_T)_{\text{org}}$	α	$(Er)_{\min}$	$(L_T)_{\text{org}}$		
0,2	0,00237	0,01240	0,00508	0,00146	0,00729	0,00314	2,15	0,300
0,3	0,00328	0,01079	0,00700	0,00189	0,00625	0,00413	2,06	0,532
0,4	0,00392	0,00965	0,00840	0,00220	0,00556	0,00489	2,04	0,687
1	0,00600	0,00595	0,01270	0,00316	0,00319	0,00752	1,83	1,88
2	0,00730	0,003665	0,01570	0,00373	0,00183	0,00921	1,82	3,54

TABLEAU IV.13 Bis

D	$(L_1)_{\text{org}}$	$\frac{1}{2} P(L_1)_{\text{org}}^{-2}$	$D(L_1)_{\text{org}}^{-2}$
0,2	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$1,85 \cdot 10^6$	$1,73 \cdot 10^6$
0,3	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$1,63 \cdot 10^6$	$1,55 \cdot 10^6$
0,4	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$1,37 \cdot 10^6$	$1,27 \cdot 10^6$
1	$7 \cdot 10^{-4}$	$1,92 \cdot 10^6$	$2,04 \cdot 10^6$
2	$11 \cdot 10^{-4}$	$1,40 \cdot 10^6$	$1,66 \cdot 10^6$

En supposant que la valeur de $(L_T)_{\text{org}}$ soit connue à 2% près en ce point particulier, nous avons dressé le tableau IV.14. qui permet une comparaison des valeurs obtenues quand $(L_T)_{\text{org}}$ varie.

TABLEAU IV.14

Série	$0,98(L_T)_{\text{org}}$	K_{1-2}	$(L_T)_{\text{org}}$	K_{1-2}	$1,02(L_T)_{\text{org}}$	K_{1-2}
1	0,00499	$2,64 \cdot 10^6$	0,00509	$1,45 \cdot 10^6$	0,00519	$0,86 \cdot 10^6$
2	0,00244	$2,85 \cdot 10^6$	0,00249	$1,88 \cdot 10^6$	0,00254	$1,34 \cdot 10^6$

Nous constatons que les valeurs de K_{1-2} du tableau (IV.14) sont du même ordre que celles du tableau (IV.13 Bis). Cependant dans le cas présent la variation de K_{1-2} pour une faible variation de $(L_1)_{org}$ est assez importante. Ceci provient du numérateur de l'expression de K_{1-2} dans la méthode directe, car plus la constante est élevée plus la différence $(L_1)_{org}^{-0.5} \rho$ est faible.

Finalement en estimant que les expressions (II.25) et (II.26) fournissaient des résultats plus homogènes nous avons adopté pour l'Erbium :

$$K_{1-2} = 1,6 \pm 0,3 \cdot 10^E$$

IV.2.4 - Comparaison du comportement des trois terres rares Nd.Gd.Er avec la TPAO.

Comme lors de l'étude de la TPPO nous avons établi les valeurs de D correspondant à des valeurs de $(L_1)_{org}$ imposées. Le tableau IV.15. présente quelques calculs.

TABLEAU IV.15.

$(L_1)_{org}$	D_{Nd}	D_{Gd}	D_{Er}
10^{-4}	0,008	0,0243	0,016
$2 \cdot 10^{-4}$	0,064	0,1064	0,064
$4 \cdot 10^{-4}$	0,512	0,498	0,256
$5 \cdot 10^{-4}$	1,00	0,838	0,400
$7 \cdot 10^{-4}$	2,74	1,898	0,784
10^{-3}	8,00	4,50	1,60
$2 \cdot 10^{-3}$	64,00	27,20	6,40
$3 \cdot 10^{-3}$	216	81,90	14,40

Nous voyons que pour toute valeur de $(L_1)_{org}$ supérieure à $4 \cdot 10^{-4} \text{ mole.l}^{-1}$, D_{Nd} est supérieur à D_{Gd} et D_{Er} .

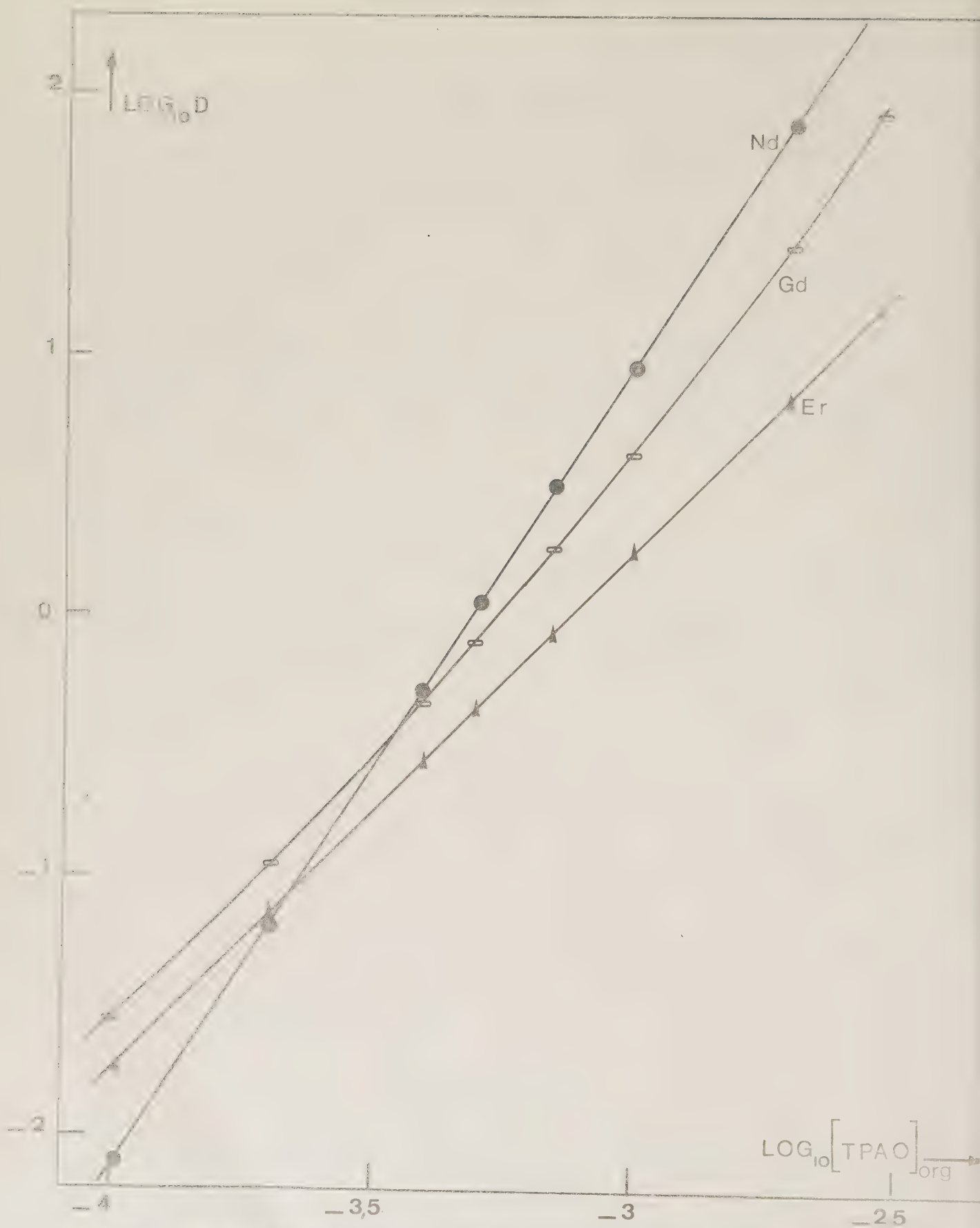


FIGURE IV, 9. Etude comparée de D pour Nd, Gd, Er, à diverses valeurs de $(\text{TPAO})_{\text{org}}$ libre.

Comme :

$$\frac{D_{Nd}}{D_{Er}} = \frac{K_{1-3,Nd}}{K_{1-2,Er}} (L_1)_{org}$$

Il existe forcément une valeur de $(L_1)_{org}$ qui rend ce rapport inférieur à 1 (ici $(L_1)_{org} = 2.10^{-4} \text{ mole.l}^{-1}$).

D'autre part :

$$\frac{D_{Gd}}{D_{Nd}} = \frac{K_{1-2,Gd} + K_{1-3,Gd} (L_1)_{org}}{K_{1-3,Nd} (L_1)_{org}}$$

Ce rapport est inférieur à 1 pour toute valeur de $(L_1)_{org}$ vérifiant l'inégalité suivante :

$$K_{(1-2)Gd} + K_{(1-3)Gd} (L_1)_{org} < K_{(1-3)Nd} (L_1)_{org}$$

soit :

$$(L_1)_{org} < \frac{K_{1-2,Gd}}{K_{1-3,Nd} - K_{1-3,Gd}}$$

qui fournit ici : $(L_1)_{org} < 3,96.10^{-4} \text{ mole.l}^{-1}$. Ce qui est frappant dans le tableau IV.15, c'est que l'ordre d'extraction est inversé par rapport à celui de la TPPD pour les fortes valeurs de $(L_1)_{org}$ (figure IV.9).

IV.3 - Etude de la TOPO.

Cette étude a porté sur les terres rares suivantes :

Pr-Nd-Eu-Gd-Er-Yb-

Leur numéro atomique est croissant et nous les avons choisies telles qu'elles reproduisent sensiblement l'évolution des lanthanides dans leur série. Trois d'entre ces éléments ont été testés par radiochimie. Ce sont Pr-Eu et Yb qui subissent favorablement la réaction d'activation

(n, γ). Ils serviront aussi au chapitre V pour les séparations. Les trois autres éléments, Nd-Gd et Er sont suivis par des méthodes classiques.

IV.3.1 - Etude de Pr-Eu et Yb.

Les isotopes radioactifs obtenus sous flux de neutrons sont émetteurs γ . Leur section efficace et leur période permettaient pour chaque terre rare une étude aisée sauf peut-être avec le Praséodyme, dont la période un peu courte demandait une exécution rapide des extractions.

Le tableau IV.16 fournit quelques données relatives à ces terres rares.

TABLEAU IV.16

Terre rare	Abondance isotopi.	σ Barns	Radioisotope (n, γ)	T	γ MeV
^{141}Pr	100%	12	^{142}Pr	19,2H	1,57
^{151}Eu	47,77%	5900	^{152}Eu	12,7 ans	0,245-0,344-0,779- 0,965-1,087-1,113 1,408
^{153}Eu	52,23%	320	^{154}Eu	16ans	0,123-0,248-0,593 0,724-0,759- 1,00-1,278-
^{168}Yb	0,14%	11000	^{169}Yb	32jours	X
^{174}Yb	31,84%	9	^{175}Yb	100 h	0,114-0,283-0,
^{176}Yb	12,73%	7	^{177}Yb	1,9 h	0,122-0,151-1 1,241.

Les conditions opératoires ont été les suivantes :

Terre rare	$(M)_i$	V_m	V_o	$\theta ^\circ C$	$(TOPO)_{org}$
Pr	$8,5 \cdot 10^{-4}$	12,5	24,8	160	Variable
Eu	$2,6 \cdot 10^{-4}$	12,5	24,8	160	"
Yb	$2 \cdot 10^{-4}$	12,5	24,8	160	"

Dans de telles conditions il a été possible de négliger la concentration en agent complexé si bien que $(L_T)_{org} = (L_1)_{org}$.

Nous avons utilisé la méthode logarithmique qui se trouve justifiée dans le cas présent. La valeur de la pente fournit le nombre de molécules de TOPO liées à l'atome central. Le tableau IV.17 résume les résultats obtenus. Toutes les droites ont été traitées par la méthode des moindres carrés. La figure IV.10 fournit les points expérimentaux et les droites ajustées.

TABEAU IV.17

M	Pente	Formule	K calculé	Valeurs admises
Pr	3,00	$Pr(NO_3)_3(TOPO)_3$	$3,3 \cdot 10^7$	$3,1 \pm 0,3 \cdot 10^7$
Eu	2,08	$Eu(NO_3)_3(TOPO)_2$	$1,78 \cdot 10^6$	$1,8 \pm 0,2 \cdot 10^6$
Yb	2,00	$Yb(NO_3)_3(TOPO)_2$	$1,10 \cdot 10^8$	$1,1 \pm 0,1 \cdot 10^8$

Nous avons opté en définitive pour une erreur de l'ordre de 10% sur K car le calcul du facteur de corrélation (méthode des moindres carrés) s'est révélé être très voisin de 1, impliquant d'une part que la relation est bien linéaire et d'autre part que les valeurs trouvées sont très voisines

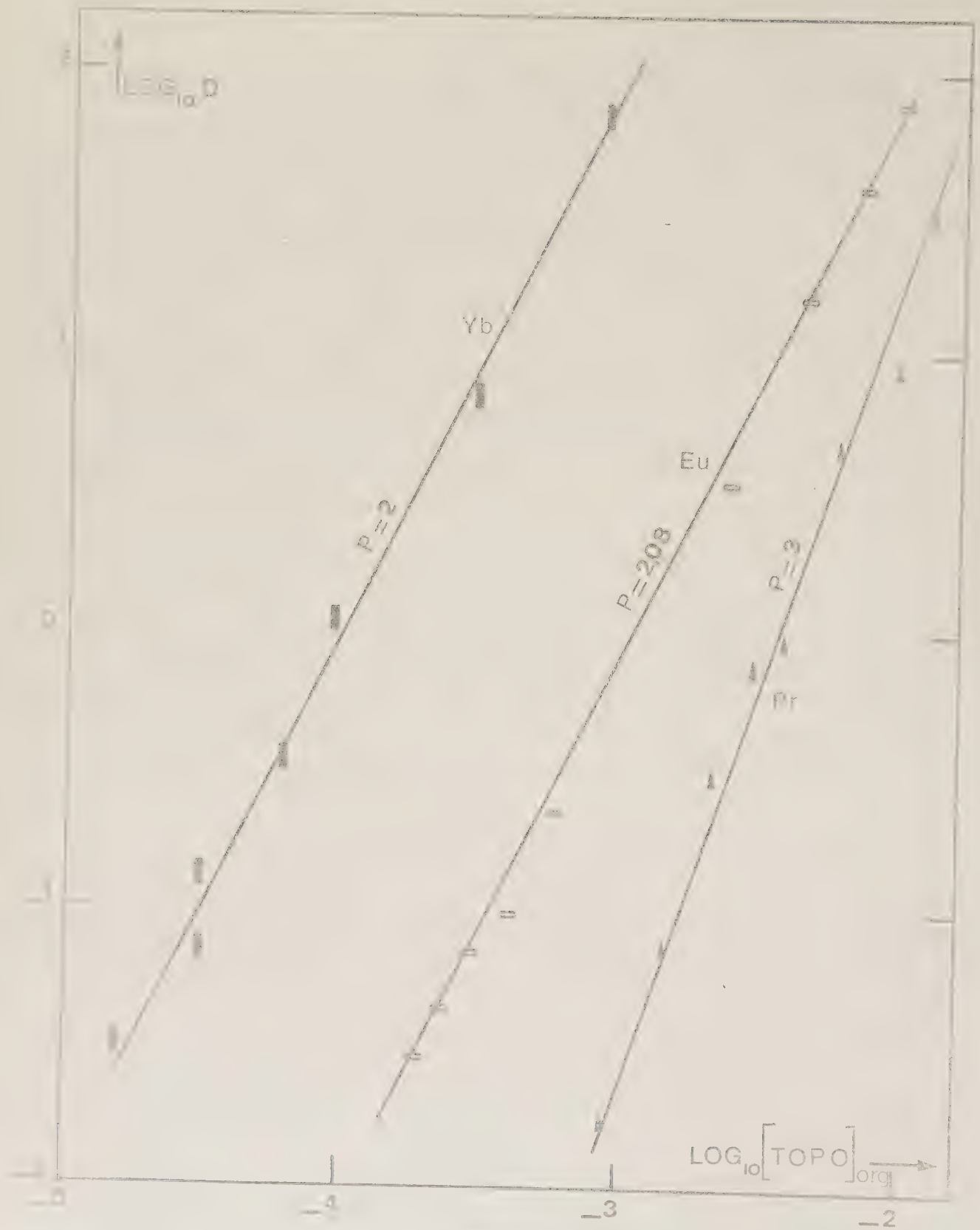


FIGURE 1 IV, 10,

Etude de Pr, Eu, Yb, avec la TOPO.

de la réalité. Enfin l'évaluation de l'erreur commise est toujours délicate lorsque les valeurs des constantes sont aussi élevées :

Cependant revenant à la définition de K :

$$K = D (L_1)_{org}^n$$

nous aurons :

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{\Delta D}{D} + n \frac{\Delta(L_1)_{org}}{(L_1)_{org}}$$

D'une façon générale l'appareil Didac 800 canaux intertechnique fournit des comptages à 1% près si bien que $\frac{\Delta D}{D} = 0,02$.

Quant à $\Delta(L_1)_{org}/(L_1)_{org}$ nous pensons que sa valeur est aussi 0,02 car sa connaissance est atteinte par pesées (valeur déjà élevée est surement supérieure à la réalité). Si bien que selon que $n = 2$ ou $n = 3$ nous aurons :

$$\frac{\Delta K}{K} = 0,06 \quad \text{ou} \quad \frac{\Delta K}{K} = 0,08.$$

En adoptant $\frac{\Delta K}{K} = 0,10$ nous pensons être sûr d'englober la valeur réelle.

IV.3.2 - Etude du Néodyme.

Comme précédemment (sous chapitre IV.1.1 et IV.1.2) le Néodyme est étudié en plusieurs séries d'essais à concentrations initiales décroissantes.

Les courbes $\alpha = f((L_T)_{org})$ correspondant à ces séries sont données figure IV.11.

Comme pour la TPPO et la TPAO nous nous attendions à trouver exclusivement un complexe 1-3. Nous avons utilisé les expressions (II.25) et (II.26) pour calculer n et p (tableau IV.18).

Série	(Nd) _{mini} [°]	V _m cm ³	V _o cm ³	θ °C	(TOPO) _{org}
1	0,016	15,5	28	160	Variable
2	0,008	10,4	24,9	160	"
3	0,004	15,5	28	160	"
4	0,002	15,5	24,9	160	"

TABLEAU : IV.18.

D	n	p	(L ₁) _{org} (II.25)	(L ₁) _{org} (II.26)	(L ₁) _{org} moyen	D(L ₁) _{org} ⁻³	$\frac{1}{3}p(L_1)_{org}^{-3}$
0,3	3	0,915	0,002	0,0018	0,0019	4,4.10 ⁷	4,46.10 ⁷
0,5	3	1,59	0,002	0,0023	0,00215	5,05.10 ⁷	5,35.10 ⁷
1	3	3	0,0028	0,0028	0,0028	4,59.10 ⁷	4,68.10 ⁷

Nous en déduisons que dans nos conditions expérimentales c'est le complexe 1-3 qui est extrait. Nous admettons pour valeur de sa constante d'équilibre d'extraction :

$$K_{1-3} = 4,8 \pm 0,5.10^7$$

IV.3.3 - Etude du Gadolinium.

Quatre séries d'essais ont été effectuées. Les courbes $\alpha = f((L_1)_{org})$ (figure IV.12) ont servi à l'application des expressions (II.25) et (II.26) pour les valeurs arbitraires de D.

Les conditions opératoires ont été les suivantes :

TABLEAU IV.19

D	Série 1			Série 2			Série 3			Série 4		
	(L _T) _{min}	(L _T) _{org}	(Gd) _{min}	(L _T) _{org}	(Gd) _{min}	(L _T) _{org}	(L _T) _{min}	(L _T) _{org}	(Gd) _{min}	(L _T) _{org}		
0,2	0,00132	0,000957	0,000684	0,000602	0,00124	0,000338	0,000304	0,0003	0,00033	0,00027	0,001	
0,5	0,00023	0,00450	0,01240	0,00401	0,00218	0,00542	0,00215	0,00106	0,00050	0,00050	0,001	
0,8	0,00040	0,00560	0,01550	0,00385	0,00253	0,00779	0,00169	0,00127	0,00035	0,00020	0,00052	
1,5	0,00007	0,00665	0,01810	0,00221	0,00312	0,00615	0,00114	0,00158	0,00505	0,00042	0,00069	

TABLEAU IV.20.

	Série 1			Série 2			Série 3		
	(E _r) min		(L _T) org	(E _r) min		(L _T) org	(E _r) min		(L _T) org
0,2	0,00126	0,00243	0,00508	0,00722	0,00142	0,00343	0,00279	0,00055	0,00144
0,5	0,00505	0,00456	0,00970	0,00488	0,00241	0,00634	0,00168	0,00062	0,00240
0,8	0,00816	0,00620	0,01320	0,00316	0,00315	0,00757	0,00122	0,00127	0,00322
1,4	0,00525	0,00672	0,01430	0,00236	0,00374	0,00850	0,00092	0,00134	0,00364

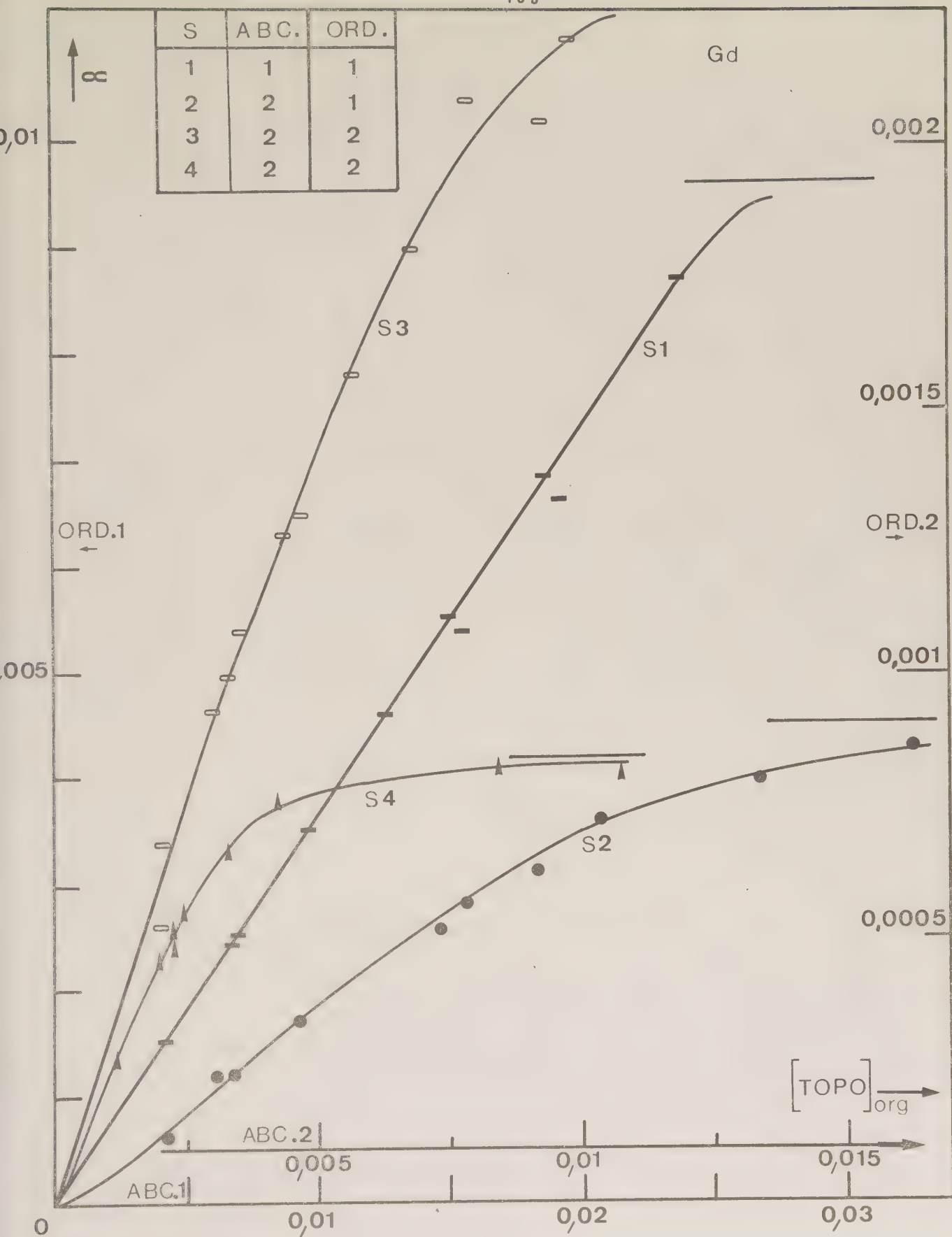


FIGURE : IV.12. Etude des series 1,2,3,et 4 du tableau IV.19.

Série	$1001 \cdot \ln I$	V_m	V_0		$(1/P)$
1	0,178	15,5	28,1	160	Variable
2	0,2	15,5	28	160	"
3	0,0041	15,5	28	160	"
4	0,00234	10,5	24,9	160	"

L'application de (II.25) et (II.26) pour $D = 0,2 - 0,5 - 0,8$ et $1,5$ fournit des valeurs de n et de p ainsi que des valeurs de $(L_1)_{org}$ extrapolées selon (II.25) et (II.26), ou calculées selon la méthode des moindres carrés sur les droites provenant de (II.26).

Le tableau IV.19 résume les valeurs expérimentales.

Le tableau IV.19 Bis fournit les valeurs de $(L_1)_{org}$ et les valeurs de $P(L_1)_{org}^{-2}$ et $D(L_1)_{org}^{-2}$.

Le tableau IV.19 ter donne après application de la méthode des moindres carrés aux droites $P(L_1)_{org}^{-2} = f((L_1)_{org})$ et $D(L_1)_{org}^{-2} = f'((L_1)_{org})$ les valeurs des constantes ainsi calculées.

TABLEAU IV.19 ter.

fonction	pente	ordonnée à l'origine	K_{1-2}	K_{1-3}
$P(L_1)_{org}^{-2}$	$3,6 \cdot 10^8$	$1,10 \cdot 10^6$	$5,5 \cdot 10^5$	$1,22 \cdot 10^8$
$D(L_1)_{org}^{-2}$	$0,89 \cdot 10^8$	$5,12 \cdot 10^5$	$5,12 \cdot 10^5$	$0,89 \cdot 10^8$

Nous constatons que les valeurs de K_{1-2} et K_{1-3} sont sensiblement les mêmes par le traitement de p ou D.

Nous avons adopté :

$$K_{1-2} = 5,3 \pm 0,3 \cdot 10^5$$

$$K_{1-3} = 1,1 \pm 0,2 \cdot 10^8$$

IV.3.4 - Etude de l'Erbium.

Trois séries d'essais sont effectuées dans les conditions suivantes :

Série	$(Er)_{\min I}^{\circ}$	V_m	V_o	$\theta^{\circ C}$	$(TOPD)_{org}$
1	0,0170	15,5	27,5	160	Variable
2	0,0108	10,4	24,5	160	"
3	0,004	10,4	24,5	160	"

Nous nous attendions, compte tenu des résultats acquis avec la TPPO et la TPAO, à n'obtenir qu'une seule forme 1-2. Ainsi nous avons appliqué l'expression (II.25) pour chercher si n était entier et unique et l'expression II.26 pour déterminer $(L_1)_{org}$ par extrapolation. Les trois courbes $\alpha = f((L_1)_{org})$ sont données figure (IV.13). Nous avons appliqué la méthode des moindres carrés pour le calcul des pentes et des ordonnées à l'origine. Enfin la méthode directe a été appliquée également à la détermination de K_{1-2} .

Les tableaux IV.20 et IV.20 Bis résument une partie de nos résultats.

En remarquant que les valeurs de $(L_1)_{org}$ qui concordent le mieux selon II.25 et II.26 sont celles obtenues

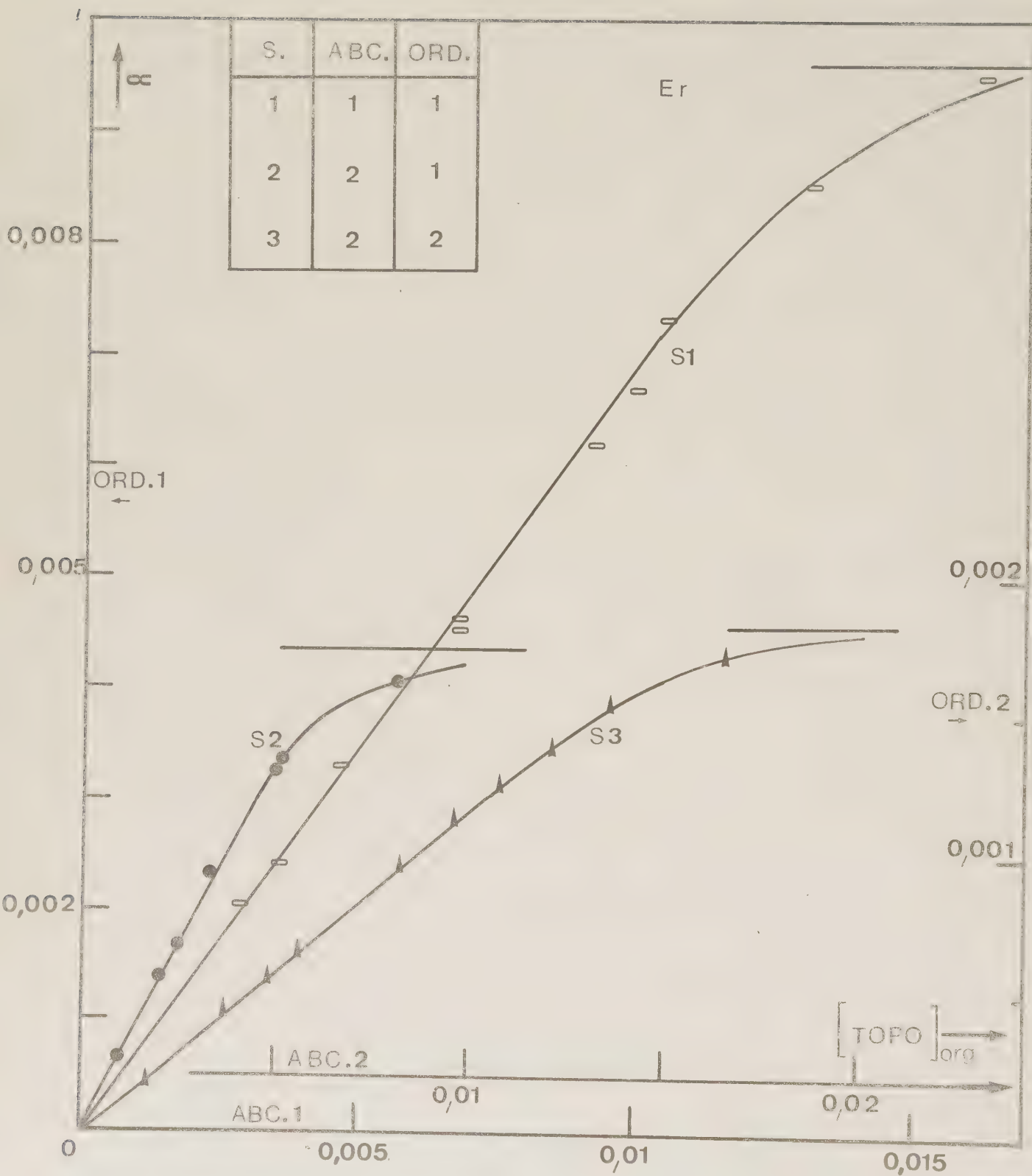


FIGURE : IV.13.

Etude de l'Erbium et de la TOPO. Séries 1,2 et 3 du tableau IV.21.

TABLEAU IV.19 Bis

D	p calculée	$(L_1)_{org}$ moyen	$p (L_1)_{org}^{-2}$	$D (L_1)_{org}^{-2}$
0,2	0,461	0,0006	$1,280.10^6$	$5,55.10^5$
0,5	1,236	0,0009	$1,526.10^6$	$6,17.10^5$
0,8	2,030	0,00115	$1,535.10^6$	$6,06.10^5$
1,5	3,745	0,00150	$1,660.10^6$	$6,66.10^5$

Tableau se rapportant au à l'Erbium sous-chapitre IV.3.4.

TABLEAU IV.20 Bis

D	n	p	$(L_1)_{org}$	$D(L_1)_{org}^{-2}$	$\frac{1}{2} p(L_1)_{org}^{-2}$
0,2	1,999	0,365	0,00045	$0,988.10^6$	$0,900.10^6$
0,5	1,975	1,035	0,00071	$0,990.10^6$	$1,024.10^6$
1	1,960	2,275	0,00100	$0, 1.10^6$	$1,138.10^6$
1,4	1,970	2,420	0,00120	$0,973.10^6$	$0,840.10^6$

Tableau se rapportant au Gadolinium, sous-chapitre IV.3.3.

pour $D = 0,5$ et 1 , et que les valeurs de n sont suffisamment proches de 2 pour que l'unicité du complexe $1-2$ soit affirmée, nous avons recalculé $(L_1)_{org}$ pour $D = 0,2$ et $D = 1,4$ en notant que toutes les valeurs de $(L_1)_{org}$ doivent être proportionnelles à D .

Les calculs des relations :

$$D(L_1)_{org}^{-2} \quad \text{et} \quad \frac{1}{2}p(L_1)_{org}^{-2}$$

montrent que ce que nous venons d'exposer est légitime. En effet ces deux relations fournissent sensiblement la même valeur quel que soit D .

Les résultats de la méthode directe sont rassemblés dans le tableau IV.21. Nous avons à nouveau envisagé la connaissance de $(L_1)_{org}$ à 2% près. Il est clair que ce mode de calcul fournit des valeurs de K_{1-2} du même ordre. De plus elles recouvrent celles du tableau (IV.20 Bis).

TABLEAU IV.21

Série	$0,98(L_T)_{org}$		$(L_T)_{org}$		$1,02(L_T)_{org}$	
	$(L_T)_{org}$	K_{1-2}	$(L_T)_{org}$	K_{1-2}	$(L_T)_{org}$	K_{1-2}
1	0,01000	$3,15 \cdot 10^6$	0,01024	$1,40 \cdot 10^6$	0,01044	$0,805 \cdot 10^6$
2	0,00522	$0,687 \cdot 10^6$	0,00533	$0,65 \cdot 10^6$	0,00544	$0,512 \cdot 10^6$
3	0,00218	$2,25 \cdot 10^6$	0,00222	$1,85 \cdot 10^6$	0,00227	$1,49 \cdot 10^6$

Finalement au vu des valeurs des tableaux IV.20 Bis et IV.21 nous avons admis :

$$K_{1-2} = 1 \pm 0,3 \cdot 10^6$$

La précision n'est pas grande car la valeur de K_{1-2} est très élevée.

IV.3.5 - Comparaison des comportements des terres rares vis à vis de la TPO.

Nous comparerons seulement Nd-Gd-Er car Pr-Eu-Yb ont fait l'objet d'une étude plus détaillée dans le chapitre suivant.

Comme précédemment nous calculerons les valeurs de D pour certaines valeurs de $(L_1)_{org}$

Le tableau IV.22 résume quelques exemples.

Les valeurs utilisées pour les constantes respectives des trois éléments Nd-Gd-Er sont celles évaluées précédemment sans tenir compte de l'erreur.

Nous remarquons que $D_{Gd} = D_{Er}$ pour $(L_1)_{org} = 0,00427 \text{ mole.l}^{-1}$.

TABLEAU IV.22

$(L_1)_{org}$	D_{Nd}	D_{Gd}	D_{Er}
10^{-3}	0,048	0,64	1
$2 \cdot 10^{-3}$	0,384	3,0	4
$4 \cdot 10^{-3}$	3,07	15,5	16
$5 \cdot 10^{-3}$	6,00	27,0	25
10^{-2}	48	163	100

et que $D_{Gd} > D_{Er}$ pour tout $(L_1)_{org}$ supérieur à cette valeur. Cependant D_{Gd} et D_{Er} sont voisins.

Des séparations sont donc à envisager de façon satisfaisante pour les couples Nd-Gd et Nd-Er mais mauvaise pour Gd-Er. Nous retrouvons pour $(L_1)_{org}$ élevé le même ordre qu'avec la TPO mais un ordre différent de celui de la TPAO.

IV.4 - Conclusion générale.

Nous venons d'exposer les possibilités offertes par le système $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ polyphényles à 160°C lorsque les terres rares sont confrontées avec des oxydes de phosphines ou d'arsine.

Il faut retenir essentiellement que plus le numéro atomique augmente, plus le rayon du cation diminue, si bien que pour des raisons évidentes des possibilités d'approche de la liaison As(O) ou P(O) et d'encombrement stérique nous constatons une évolution des espèces extraites de la forme 1 - 3 à la forme 1 - 2.

Cette gêne semble devenir importante dans la région Europium. Gadolinium, cations à partir desquels tend à s'imposer la forme 1-2.

Les essais rapportés avec la TOPO sembleraient montrer que cette tendance est plus atténuée pour l'Europium que pour le Gadolinium alors que le rayon du cation est légèrement inférieur pour ce dernier.

Cependant les partages n'ont pas été effectués, dans les mêmes domaines de concentration et ceci peut suffire à modifier la prédominance des formes. Ces données ne sont donc pas rigoureusement comparables pour tenter d'entrer dans les détails d'interprétations.

Ce que nous pouvons par contre signaler, c'est que le passage de la forme 1-3 à la forme 1-2 a été retrouvé pour les trois agents testés lorsque nous passons des éléments légers aux éléments lourds de la série des Lanthanides.

Un autre point est à remarquer : les pouvoirs d'extraction de nos trois agents se retrouvent dans le même ordre pour les terres rares que pour le Cobalt II, c'est à dire que les pouvoirs donneurs de X(O) , X désignant P ou As, sont confirmés selon :

TPPO $\ll$ TOPO $<$ TPAO

Dans le cas de la TPAO l'effet de polarisation de la liaison $\text{As}^{+\delta} (\text{O})^{-\delta}$ dû à l'arsenic prédomine favorablement et se trouve peu atténué par la présence des noyaux aromatiques liés directement à As. Ce n'est pas le cas de l'oxyde de triphénylphosphine TPPO.

Enfin il convient de noter aussi que nous observons avec la TPAO, contrairement à la TPPO et la TOPO, une décroissance du pouvoir d'extraction lorsque le rayon ionique des terres rares diminue. Il est possible que cet effet soit lié à la gêne stérique croissante. En fait il semble difficile d'en donner une interprétation exacte.

Nous avons également montré à l'aide de ces différents résultats que certaines séparations de terres rares peuvent s'envisager favorablement et nous y reviendrons au chapitre V.

IV.5 - Etude des couples Co-Nd et Co-Gd avec la TOPO.

Nous avons signalé au chapitre II qu'une méthode de calcul susceptible de fournir les constantes d'équilibre d'extraction de métaux tels que les terres rares consistait à extraire simultanément les éléments inconnus avec un élément parfaitement déterminé, ici le Cobalt. Nous pensions avec les résultats que nous possédions tester cette méthode.

IV.5.1 - Etude du couple Co-Nd.

Nous avons utilisé les dosages du Cobalt et du Néodyme par spectrophotométrie dans le visible précédemment décrit. Les concentrations initiales ont été fixées à :

$$(\text{Co})_{\text{mini}}^{\circ} = 0,01 \text{ mole.l}^{-1} \quad , \quad (\text{Nd})_{\text{mini}}^{\circ} = 0,009 \text{ mole.l}^{-1}$$

Sachant que $K_{Co} = D_{Co} (L_1)_{org}^{-4}$, la concentration en TOPO libre sera toujours connue puisqu'ici K_{Co} est également connu et a pour valeur (chapitre III) $K_{Co} = 3,3 \pm 0,3 \cdot 10^4$.

Nous rappelons que si le Néodyme fournit un complexe 1-3 nous aurons :

$$D_{Nd} = K_{Nd} (L_1)_{org}^3$$

Il en résulte que nous retrouvons une équation analogue à celle du chapitre II.

$$D_{Nd} = \frac{K_{Nd}}{K_{Co}^{3/2}} D_{Co}^{3/2}$$

qui permet d'obtenir ou de vérifier la valeur de K_{Nd} .

Dans le tableau IV.23 nous reportons les résultats expérimentaux à partir desquels nous avons calculé K_{Nd} .

La figure (IV.14) traduit le tableau (IV.23).

Nous constatons que les valeurs de K_{Nd} sont bien constantes dans un large domaine, ce qui nous confirme l'existence d'une seule forme extraite, de type 1-3, conclusion à laquelle nous étions déjà parvenu précédemment. Mais nous sommes surpris de remarquer qu'à l'exception des essais 1 et 2 la valeur de K_{Nd} est environ moitié de celle que nous avons établie. Or devant le nombre d'essais concordants nous ne pouvons incriminer ni les dosages, ni le temps de mise en équilibre que nous avons vérifié.

Cependant la valeur de K_{Nd} est très grande et malgré le soin que nous avons apporté aux extractions il se trouve que des erreurs mêmes légères se répercutent beaucoup sur K_{Nd} . Nous pensons que cette série d'extractions communes de Co et Nd n'est pas négative car elle établit à nouveau la forme 1-3, mais incontestablement elle ne peut

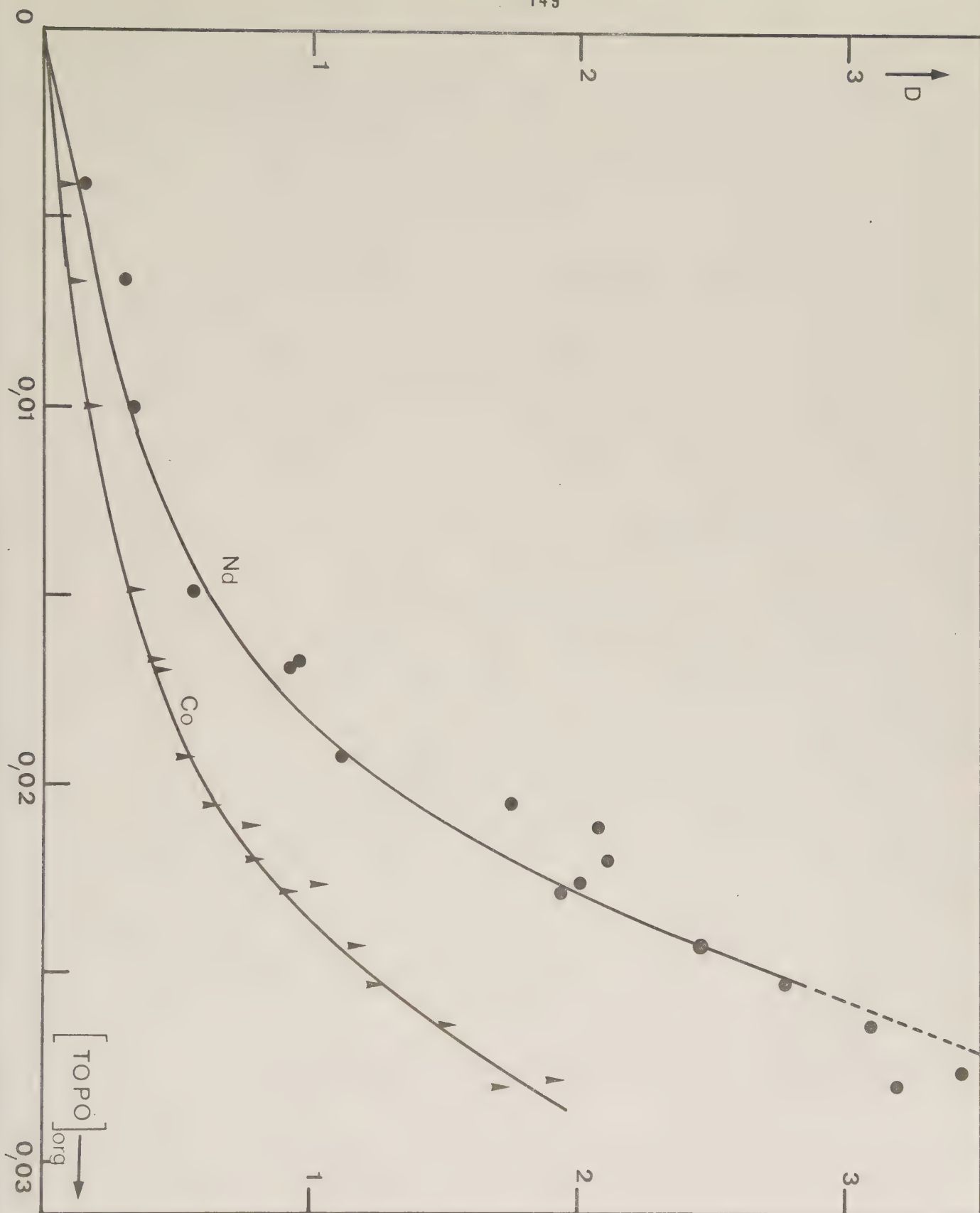


FIGURE : IV.14.

conduire à une valeur aussi précise qu'avec les méthodes utilisées précédemment.

TABLEAU IV.23

Essai	α_{Co}	α_{Gd}	χ_{Gd}	α_{Co-3Gd}
1	0,088	0,146	$3,28 \cdot 10^7$	0,00415
2	0,120	0,295	$4,25 \cdot 10^7$	0,00675
3	0,178	0,329	$2,64 \cdot 10^7$	0,0100
4	0,336	0,555	$1,70 \cdot 10^7$	0,0148
5	0,416	0,943	$2,10 \cdot 10^7$	0,0166
6	0,434	0,935	$1,97 \cdot 10^7$	0,0168
7	0,530	1,110	$1,72 \cdot 10^7$	0,0193
8	0,617	1,77	$2,18 \cdot 10^7$	0,0205
9	0,785	2,08	$1,79 \cdot 10^7$	0,0212
10	0,795	2,11	$1,80 \cdot 10^7$	0,0220
11	0,904	1,93	$1,33 \cdot 10^7$	0,0229
12	1,031	1,58	$0,89 \cdot 10^7$	0,0226
13	1,71	3,20	$0,86 \cdot 10^7$	0,0281
14	1,925	3,45	$0,76 \cdot 10^7$	0,0277

IV.5.2 - Etude du couple Co-Gd.

Nous avons vu que le Gadolinium permettait la coexistence de deux espèces de types 1-2 et 1-3. Aussi l'étude du couple Co-Gd nous a paru intéressante pour tenter de retrouver K_{1-2} et K_{1-3} à partir des résultats des distributions simultanées de Gd et Co.

Nous avons opéré avec les concentrations initiales suivantes :

$$[Co]_{\text{ini}} = 0,0033 \text{ mole.l}^{-1} \quad [Gd]_{\text{ini}} = 0,0041 \text{ mole.l}^{-1}$$

Nous savons aussi d'après l'étude précédente que :

$$D_{Gd} = K_{1-2} (L_1)_{org}^2 + K_{1-3} (L_1)_{org}^3$$

$$\text{et } D_{C_o} = K_{C_o} (L_1)_{org}^2$$

Par conséquent nous devrions vérifier la relation :

$$\frac{D_{Gd}}{D_{C_o}} = \frac{K_{1-2} + K_{1-3} (L_1)_{org}}{K_{C_o}}$$

$$\text{avec } (L_1)_{org}^2 = \frac{D_{C_o}}{K_{C_o}}$$

Le tableau IV.24 résume les valeurs expérimentales.

TABLEAU IV.24

Essai	$(L_1)_{org}$	D_{C_o}	D_{Gd}	$\frac{D_{Gd}}{D_{C_o}}$	$(L_1)_{org}^2$	$\frac{D_{Gd}}{(L_1)_{org}^2}$
1	0,00389	0,0244	0,455	18,65	$0,74 \cdot 10^{-6}$	$6,15 \cdot 10^5$
2	0,00404	0,0467	0,820	17,55	$1,42 \cdot 10^{-6}$	$5,77 \cdot 10^5$
3	0,00745	0,292	3,40	11,65	$8,85 \cdot 10^{-6}$	$3,84 \cdot 10^5$
4	0,0112	0,320	4,51	14,10	$9,70 \cdot 10^{-6}$	$4,65 \cdot 10^5$
5	0,0135	0,454	8,26	18,20	$13,80 \cdot 10^{-6}$	$5,97 \cdot 10^5$
6	0,0157	0,990	14,55	14,70	$30 \cdot 10^{-6}$	$4,85 \cdot 10^5$

Nous rappelons que $D_{Gd} (L_1)_{org}^{-2}$ correspond à l'expression :

$$D_{Gd} (L_1)_{org}^{-2} = K_{1-2} + K_{1-3} (L_1)_{org}$$

Nous devrions donc obtenir des valeurs croissantes quand $(L_1)_{org}$ augmente et trouver une évolution linéaire. En fait les valeurs enregistrées sont comprises entre $3,84 \cdot 10^5$

$6,15 \cdot 10^5$, c'est à dire que vue la précision à atteindre $D_{Gd}(L_1)^{-2}_{org}$ est sensiblement constant et égal à la valeur $K_{1-2} = 5,3 \cdot 10^5$ que nous avons trouvée auparavant. Ces résultats nous amènent à conclure que seul le complexe 1 : 2 est extrait.

Nous pensons que cette méthode ne se révèle pas assez précise pour déceler la deuxième forme extraite dans nos conditions opératoires et bien que ce fait ne provienne pas des méthodes de dosages que nous avons utilisées.

IV.5.3 - Conclusion sur les couples Co-Nd et Co-Gd.

Nous venons de voir que ce qui aurait pu être une méthode élégante pour déterminer assez rapidement les constantes des complexes de certaines terres rares est finalement un échec.

En effet si nous concluons à nouveau au type 1-3 pour Nd, avec une valeur de constante un peu inférieure, nous sommes embarrassés par le couple Co-Gd. Nous retrouvons bien la valeur moyenne de $5,20 \cdot 10^5$ très concordante avec celle précédemment obtenue ($K_{1-2} = 5,3 \cdot 10^5$) mais nous devrions conclure à la forme 1-2 unique. Or nous pensons que tel n'est pas le cas car le nombre et la concordance des essais effectués à diverses concentration pour Gd (sous chapitre IV.3.3) nous inclinent d'avantage à admettre que cette méthode qui cumule les erreurs sur K_{Co} , D_{Co} et D_{Gd} est d'une précision inférieure aux méthodes précédentes et par suite peut entraîner des erreurs d'interprétation.

CHAPITRE V

SEPARATION DE QUELQUES TERRES RARES A L'AIDE
DE L'OXYDE DE TRI-n-OCTYL-PHOSPHINE (TOPO)

Nous nous sommes bornés pour illustrer, les séparations de terres rares pressenties au chapitre précédent, à l'étude de quelques éléments avec la TOPO.

Le Praséodyme, l'Europium et l'Ytterbium ont été retenus pour plusieurs raisons dont la principale est qu'ils sont aisément activables par réaction (n, γ) . Les caractéristiques de ces éléments et de leurs isotopes émetteurs γ sont données au chapitre IV. Le dosage des terres rares par les méthodes classiques ne permet pas de différencier les éléments en présence, (la complexométrie en particulier ne permet que des dosages globaux).

Les techniques telles que spectrophotométrie dans l'UV ou le visible, et spectrophotométrie d'absorption atomique sont d'une précision faible et d'une sensibilité médiocre.

C'est pourquoi nous nous sommes tournés vers la Radiochimie car les pics énergétiques des différents photons γ émis sont facilement identifiables et les activités aisément atteintes.

La TOPO, vue au chapitre III avec Co II, laissait prévoir des possibilités de séparation puisque le couple Co II, Ni II pouvait lui-même être étudié alors que ces éléments n'ont qu'une unité d'écart pour leur numéro atomique.

Mis à part le Praséodyme 142 de période courte ($T = 19H$) nous n'avons pas rencontré de difficultés majeures dans l'utilisation des radioéléments en extraction liquide-liquide. Par contre nous n'avons pu maintenir d'un essai à l'autre des conditions opératoires rigoureusement identiques.

Néanmoins nous nous sommes efforcés de maintenir la concentration initiale en métal à 10^{-4} M en jouant sur la durée des comptages dans le cas d'activités relativement faibles avec toutes les corrections entraînées par la décroissance rapide du Praséodyme 142.

Des courbes d'étalonnages du front Compton de ^{142}Pr en fonction de l'activité ont été réalisées. Elles ont permis d'obtenir des résultats concordants dans l'étude des mélanges.

Enfin après plusieurs périodes de 19 heures, le Praséodyme ayant pratiquement cessé toute activité nous avons effectué à nouveau des mesures sur l'élément restant. Les résultats obtenus ont été dans l'ensemble conformes aux résultats initiaux.

Au cours de ces séparations nous devions également retrouver les valeurs des constantes précédemment obtenues et reconfirmer les formes extraites. Là encore l'accord a été excellent, compte-tenu des fortes valeurs des constantes.

V.1. - Séparation du couple Eu-Pr

La figure (V.1) donne les deux droites obtenues pour Eu et Pr en représentation logarithmique. Elle illustre pour le domaine étudié une nette extraction préférentielle de l'Europium par rapport à celle du Praséodyme et montre une possibilité de séparation de ces deux éléments. Le tableau (V.1) indique les valeurs expérimentales à partir desquelles nous avons appliqué la méthode des moindres carrés pour l'obtention des pentes des droites et des valeurs des constantes.

Tableau V1

Essai	$\log_{10} D_{Eu}$	$\log_{10} D_{Pr}$	$\log_{10} (TOPO_2)_0$
1	- 0,500	- 2,004	- 3,150
2	- 0,250	- 1,626	- 3,025
3	- 0,292	- 0,765	- 2,752
4	0,856	0,064	- 2,446
5	1,104	0,442	- 2,347
6	1,398	0,832	- 2,201
7	1,600	1,117	- 2,100
8	1,800	1,404	- 2,000

Les résultats des calculs sont dans le tableau V.2.

Tableau V.2

Métal	Pente calculée	K (1) calculée	K (2) calculée
Pr	2,93	$1,87 \cdot 10^7$	$2,76 \cdot 10^7$
Eu	2,00	$6,3 \cdot 10^5$	$6,3 \cdot 10^5$

Nous trouvons deux colonnes (1) et (2) dans le tableau V.2. Elles sont relatives au calcul de K de deux façons:

- Selon (1) nous obtenons la valeur donnée par la méthode des moindres carrés avec la pente calculée par cette méthode.
- Selon (2) nous donnons la valeur de K que nous obtiendrions si la pente réelle était rigoureusement le nombre entier le plus proche et si la droite obtenue passait par le même point $\log D = 0$ ($D=1$) car nous considérons qu'en radiochimie ce sont les valeurs de D qui se situent entre 0,1 et 2 qui sont assurément les plus précises.

Les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur que celles trouvées au chapitre IV.

Pour Pr l'accord est bon, pour Eu il y a un certain écart que nous attribuons, compte-tenu de la remarque ci-dessus, au fait que nous n'avons pas au chapitre IV rectifié la valeur de K_{Eu} par la pente rigoureuse de 2.

Nous avons obtenu $K_{Eu} = 1,8 \pm 0,2 \cdot 10^6$, avec une pente de 2,08, mais avec 2 rigoureusement, nous obtenons $K_{Eu} = 1 \cdot 10^6$ valeur plus proche de $0,63 \cdot 10^6$ atteinte ici.

Nous rediscuterons ces valeurs dans la conclusion.

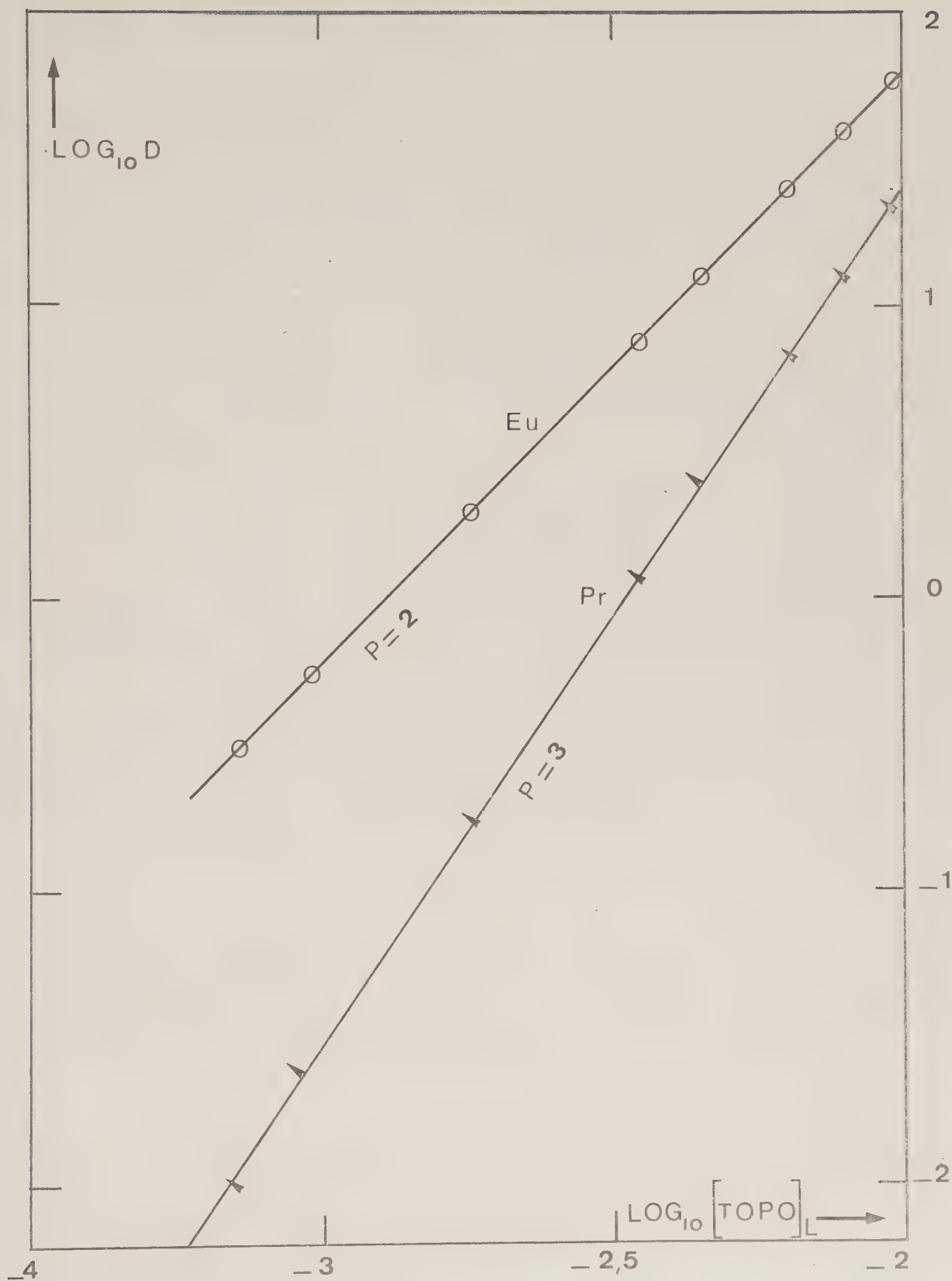


FIGURE : V.1. Séparation du couple : Eu - Pr .

V.2. - Séparation du couple Yb-Pr

La figure (V.2) donne ici aussi les deux droites obtenues pour Yb et Pr. Elle montre à nouveau une possibilité de séparation des deux éléments. Le tableau (V.3) résume les valeurs expérimentales sur lesquelles ont été effectué les calculs.

Tableau V.3

Essai	$\log D_{Yb}$	$\log D_{Pr}$	$\log (Lp)_{org}$
1	2,490	- 0,810	- 2,754
2	2,724	- 0,446	- 2,534
3	3,257	+ 0,420	- 2,276
4	3,390	+ 0,502	- 2,249
5	+ 1,718	- 1,959	- 3,168
6	- 1,770	- 7,218 *	- 4,700
7	- 1,125	- 6,251 *	- 4,600
8	- 0,907	- 5,922 *	- 4,300
9	- 0,512	- 5,330 *	- 4,150

Nous avons appliqué la méthode des moindres carrés aux deux droites obtenues (figure V.2) , sur les 9 points pour Yb et sur les 5 premiers essais pour Pr. Le tableau V.4 donne les résultats obtenus.

Tableau V.4

Métal	Pente calculée	K (1) calculé	K (2) calculé
Pr	2,88	$0,91.10^7$	$1,82.10^7$
Yb	2,05	$1,15.10^8$	$0,76.10^8$

Ici à nouveau nous présentons deux colonnes pour le calcul de K.

Colonne 1 se trouve le résultat du calcul par la méthode des moindres carrés avec la pente calculée.

Colonne 2 se trouve le résultat que nous obtiendrions avec des pentes rigoureusement égales à 3 pour Pr et 2 pour Yb.

Nous voyons que l'écart est relativement grand, mais cela provient du fait que les constantes sont très élevées.

Dans le tableau (V.3) nous avons marqué d'un astérisque les valeurs de $\log D_{Pr}$ que nous avons calculées selon la relation :

$$D_{Pr} = \frac{K_{Pr}}{K_{Yb}^{3/2}} \cdot D_{Yb}^{3/2}$$

lorsque D_{Pr} est trop faible pour s'atteindre par l'expérience avec $K_{Pr} = 1,82 \cdot 10^7$, $K_{Yb} = 0,76 \cdot 10^8$ et les valeurs expérimentales de D_{Yb} .

Nous avons reporté ces valeurs sur la courbe relative au Praséodyme de la figure (V.2). Nous remarquons que les points obtenus se trouvent bien sur la droite de pente 3 passant par ceux qui sont expérimentaux.

V.3. - Discussion

Il ressort de cette étude de séparation de terres rares que la TOPO est susceptible d'enrichir sélectivement une des phases en l'un des lanthanides utilisés. Il semble que plus les numéros atomiques des terres rares sont différents, meilleure sera la séparation. Pour le couple Yb-Pr la séparation est pratiquement totale.

Nous résumons les valeurs des constantes des équilibres d'extraction des trois terres rares étudiées dans le tableau V.5.

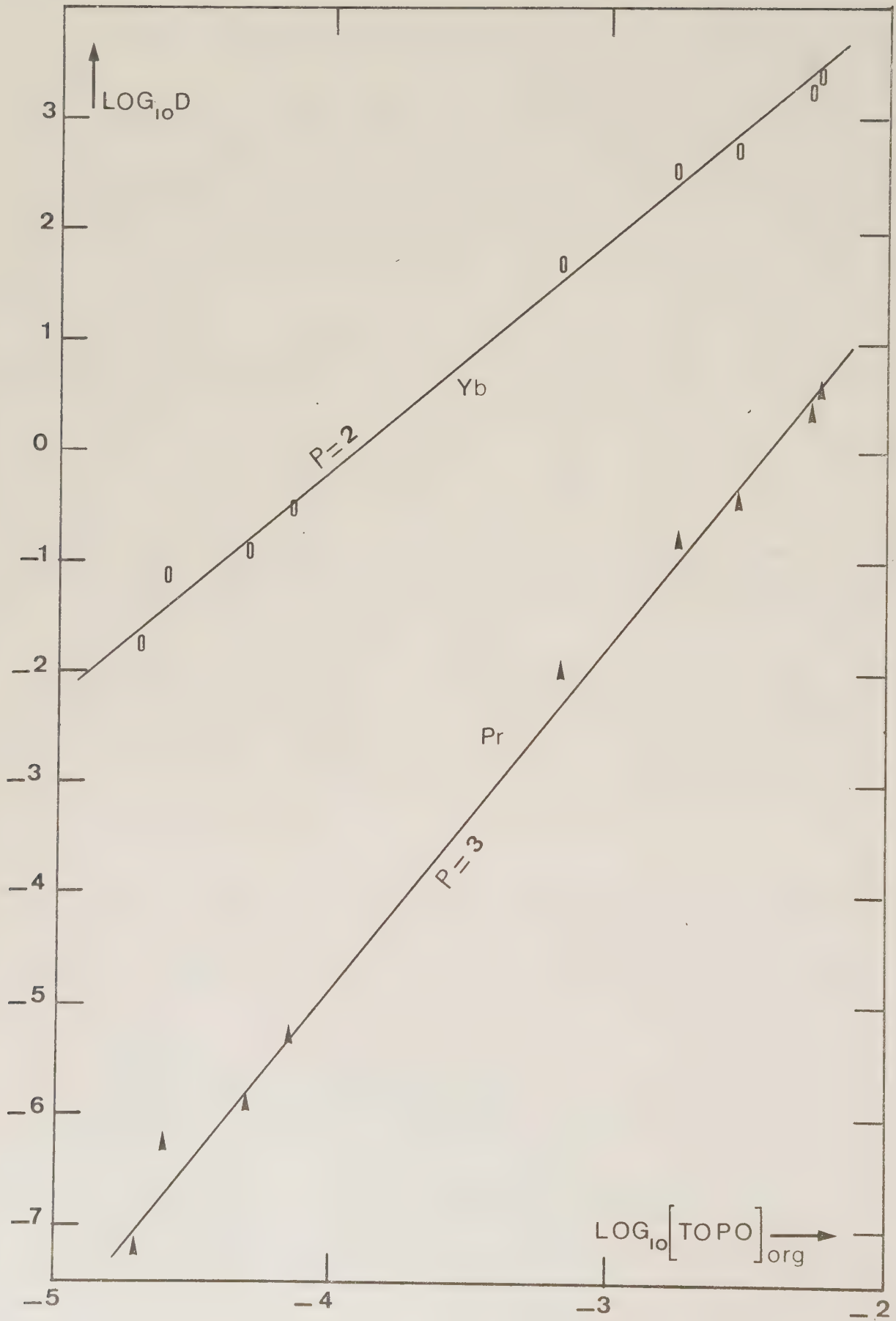


FIGURE : V.2.
Séparation du couple : Yb — Pr à l'aide de la TOPO.

Tableau V.5

Métal	Terre rare seule		Couple Pr-Eu		Couple Yb-Pr	
	(1)	(2)	(1)	(2)		
Pr	$3,30.10^7$	$3,30.10^7$	$1,87.10^7$	$2,76.10^7$	$0,91.10^7$	$1,82.10^7$
Eu	$1,80.10^6$	$1,00.10^6$	$0,63.10^6$	$0,63.10^6$	-	-
Yb	$1,10.10^8$	$1,10.10^8$	-	-	$1,15.10^8$	$0,76.10^8$

Mise à part la valeur $0,91.10^7$ nous constatons que pour le Praséodyme la constante K_{Pr} oscille entre 1,8 et $3,3.10^7$.

Pour l'Europium, il faut à notre avis excepter la valeur $1,80.10^6$ car la pente calculée était alors de 2,08 et donc un peu élevée par rapport à 2. Il convient cependant d'envisager aussi la présence de deux formes 1-2 et 1-3. Nous avons vu que le Gadolinium effectuait la transition entre les éléments "légers" des terres rares qui présentaient la forme 1-3 et les éléments "lourds" qui avaient par contre la forme 1-2.

Or l'Europium est voisin du Gadolinium et il ne serait pas impossible que nous n'ayons pu déceler parfaitement la forme 1-3 car la constante de ce complexe serait faible en regard de celle du 1-2.

Enfin pour l'Ytterbium les résultats sont cohérents.

Nous avons adopté :

$$K_{Pr} = 2,60 \pm 0,80.10^8$$

$$K_{Eu} = 0,8 \pm 0,2.10^6$$

$$K_{Yb} = 1,0 \pm 0,2.10^8$$

Nous souvenant que, $(L_1)_{org}$ désignant la concentration en agent libre, nous avons :

$$D_{Pr} = K_{Pr} (L_1)_{org}^3$$

$$D_{Eu} = K_{Eu} (L_1)_{org}^2$$

$$D_{Yb} = K_{Yb} (L_1)_{org}^2$$

nous obtenons :

$$D_{Pr} = \frac{K_{Pr}}{K_{Yb}^{3/2}} \cdot D_{Yb}^{3/2} \quad \text{et} \quad D_{Pr} = \frac{K_{Pr}}{K_{Eu}^{3/2}} \cdot D_{Eu}^{3/2}$$

Si nous posons :

$$k = \frac{K_{Pr}}{K^{3/2}}$$

K désignant soit K_{Eu} , soit K_{Yb} nous voyons que :

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta K_{Pr}}{K_{Pr}} - \frac{3}{2} \frac{\Delta K}{K}$$

Or compte-tenu de nos valeurs des constantes sur lesquelles l'erreur absolue est élevée nous pensons que la valeur de $\frac{\Delta k}{k}$ a peu de sens. En effet l'ensemble des expérimentations a toujours montré que Pr était moins extrait que Eu ou Yb, et de façon peu aléatoire puisque les droites $\log D = f(\log (L_1)_{org})$ sont réalisables et relativement bonnes.

Cependant pour fixer les valeurs de k nous avons utilisé les valeurs moyennes des constantes en faisant abstraction de l'erreur absolue.

Nous aurons :

$$D_{Pr} = 0,364 D_{Eu}^{3/2}$$

$$D_{Pr} = 2,6 \cdot 10^{-4} D_{Yb}^{3/2}$$

Il est donc évident que la séparation Yb-Pr est favorable, celle de Pr-Eu l'étant moins nettement. Cependant dans ce dernier cas il serait encore possible de séparer Pr et Eu par plusieurs extractions successives. Enfin Yb et Eu seraient séparables entre eux.

En conclusion nous retiendrons que l'oxyde de tri-n-octylphosphine permet une étude détaillée des terres rares et se trouve être un agent d'extraction fort. Les valeurs des constantes, et les formes des complexes laissent la possibilité aux séparations qui sont restées longtemps une des difficultés majeures de l'étude des lanthanides.

CHAPITRE VI

ETUDE DES CHLOROCOMPLEXES DU COBALT II
EN SOLUTION DANS LES NITRATES ALCALINS FONDUS $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ A 160°C

Nous avons déjà signalé (20) que, lors de l'extraction du Co II par des agents tels que TPPO et TPAO, les coefficients de distribution étaient nettement affectés et diminués par la présence d'ions chlorures dans les sels fondus. Il se produit dans l'eutectique $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ à 160°C des chlorocomplexes du Cobalt II qui diminuent la concentration en cobalt libre et de ce fait le coefficient de distribution D.

Plusieurs études des chlorocomplexes de métaux de transition en milieu de sels fondus ont été effectuées jusqu'ici.

Elles ont été suivies par polarographie (105), par spectrophotométrie (106), par distribution liquide-liquide (107) et par distribution liquide-liquide (2). Les résultats atteints par les auteurs ne sont pas complets et nous avons voulu, dans notre système, chercher si nos agents phosphorés neutres ne nous permettaient pas d'accéder aux valeurs des constantes d'équilibre avec une meilleure précision dans le cas du Cobalt II qui a déjà été étudié en distribution liquide-solide (107).

V.1. - Détermination de la constante d'équilibre d'extraction du complexe $\text{CoCl}_2(\text{TPPO})_2$

Lorsque nous effectuons l'extraction du Co II à partir de l'eutectique $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ à 160°C , en présence d'ions chlorures, deux complexes peuvent apparaître en phase organique :



Nous nous sommes assurés que seules ces deux formes étaient présentes. La forme I a été confirmée par spectrophotométrie à 160°C avec un appareil JOUAN Sénior modifié par nos soins. Le porte cuve a déjà été décrit (20). Rappelons qu'il s'agit d'un bloc d'Aluminium chauffé par une bougie résistante AEROGRAH et thermorégulée à $160 \pm 1^{\circ}\text{C}$ par un Pyrectron CORECI.

Les spectres de la solution de I dans l'OMD à 160°C et d'une solution acétonique de ce complexe se sont révélés identiques. En les comparant à 160°C aux spectres des phases organiques après extraction de Co II, en absence d'ions chlorures, nous avons à nouveau constaté la parfaite identité.

D'une façon analogue les spectres de la solution de II dans l'OMD à 160°C et de la solution acétonique se sont révélés semblables. Pour extraire le complexe II pratiquement pur, nous avons opéré avec de fortes concentrations en ions chlorures et un gros excès d'agent complexant. Dans de telles conditions II représente plus de 98% du cobalt extrait. Les spectres des phases organiques sont semblables aux spectres de II pur.

Nous n'avons pu mettre en évidence de forme CoCl_4^{2-} en phase organique OMD alors que HERTZOG (2) en signale la présence dans les huiles silicones.

Nous avons donc les équilibres d'extraction suivants :

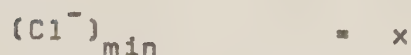


dont les constantes sont :

$$K_1 = \frac{\text{Co}(\text{NO}_3)_2 (\text{TPPO})_2}{(\text{Co}^{2+})_{\min} (\text{TPPO})_{\text{org}}^2}$$

$$K_2 = \frac{\text{CoCl}_2 (\text{TPPO})_2 \text{ org}}{(\text{Co}^{2+})_{\min} (\text{Cl}^-)^2 (\text{TPPO})_{\text{org}}^2}$$

Nous simplifierons les écritures avec :



Il vient la relation :

$$\frac{K_1}{C_1} = \frac{K_2 x^2}{C_2} \quad (\text{VI.1})$$

D'autre part, dans l'eutectique $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$, le Cobalt II et les ions chlorures donnent lieu à des équilibres du type :



auxquels correspondent les constantes β_n

$$\beta_n = \frac{(\text{CoCl}_n^{(2-n)-})}{(\text{Co}^{2+})(\text{Cl}^-)^n} \quad (\text{VI.2})$$

Les études déjà effectuées (107) sur les calculs des β_n montrent que la détermination de β_4 est très douteuse mais aucun complexe avec $n > 4$ n'est présent.

Dans nos études les dosages directs sur la phase minérale et indirects sur la phase organique après reextraction par l'eau, ou mieux par une solution titrée d'EDTA, permettent d'atteindre les valeurs du cobalt global dans les deux phases et du chlore global dans les deux phases également.

Compte-tenu des équilibres successifs (VI.2) nous écrivons que :

$$\Sigma(\text{Co})_{\text{min}} = (\text{Co}^{2+})_{\text{min},1} + \sum_1^n \beta_n \cdot (\text{Co}^{2+})_{\text{min},1} (\text{Cl}^-)^n_{\text{min},1} \quad (\text{VI.3.})$$

l'indice 1 signifie libre.

Nous voyons que $(\text{Co}^{2+})_{\text{min},1}$ et $(\text{Cl}^-)_{\text{min},1}$ sont, en plus des β_n inconnues. Mais la concentration en C_2 est connue. En effet le chlore passé en phase organique est sous forme $\text{CoCl}_2(\text{TPPO})_2$, par conséquent C_1 est également connu ainsi que $(\text{TPPO})_1$

$$\text{C}_1 = \Sigma(\text{Co})_{\text{org}} - \text{C}_2 \quad (\text{VI.4})$$

$$\text{et } (\text{TPPO})_1 = (\text{TPPO})_T - 2(\text{C}_1 + \text{C}_2) \quad (\text{VI.4 bis})$$

Ceci est intéressant car $(\text{Co}^{2+})_1$ s'atteint grâce à l'expression du K_1 du complexe I.

$$(\text{Co}^{2+})_1 = \frac{\text{C}_1}{K_1 (\text{TPPO})_1^2} \quad (\text{VI.5})$$

Il en résulte que si $(\text{Co}^{2+})_1$ est connu, par différence avec $\sum (\text{Co})_{\min}$, nous obtiendrons la valeur de la concentration en cobalt sous forme de chlorocomplexes.

$$(\text{Co})_c = \sum (\text{Co})_{\min} - (\text{Co}^{2+})_1 \quad (\text{VI.6})$$

Cependant il n'est pas possible de connaître $(\text{Cl}^-)_1$ par simples dosages et nous n'avons pas cherché à appliquer une méthode électrochimique en sels fondus. Nous avons utilisé une approximation qui permet d'éviter sa mise en oeuvre toujours délicate.

Nous écrivons que lorsque l'équilibre est atteint les ions chlorures libres restés en phase minérale sont une fonction ϕ du cobalt chlorocomplexé dans cette phase, soit :

$$x = (\text{Cl})_{T.\text{eq}} - \phi \cdot (\text{Co})_c \quad (\text{VI.7})$$

avec $(\text{Cl})_{T.\text{eq}}$: concentration totale en chlore dans la phase minérale à l'équilibre et $(\text{Co})_c$: concentration en Cobalt chlorocomplexé définie par (VI.6).

Il est évident que pour $n = 1, 2, 3, 4$ la valeur de ϕ est telle que :

$$1 \leq \phi \leq 4$$

ϕ sera proche de 1 pour $(\text{Cl}^-)_{\min}$ initiale faible et proche de 4 pour $(\text{Cl}^-)_{\min}$ initiale élevée.

L'expression (VI.7) s'écrira :

$$x = X - \phi a \quad (\text{VI.7 bis})$$

en posant pour simplifier l'écriture $X = (\text{Cl})_{T.\text{eq}}$ et $a = (\text{Co})_c$

et en reportant (VI.7 bis) dans (VI.1) nous obtenons l'expression de K_2 sur laquelle nous allons opérer :

$$K_2 = \frac{K_1}{C_1} - \frac{C_2}{(X - \phi a)^2} \quad (\text{VI.8})$$

Pour chaque point expérimental X et C_0 sont dosés sur les deux phases. C_1 et C_2 sont alors calculés et a se déduit de (VI.6), puis nous reportons ces valeurs dans (VI.8) pour

$\phi = 1, 2, 3, 4$. Il est alors certain que la valeur réelle de K_2 est comprise entre les valeurs calculées correspondant à $\phi = 1$ et $\phi = 4$.

Quand X augmente $\phi \rightarrow 4$ et par conséquent les valeurs obtenues de K_2 pour $\phi = 4$ seront toujours trop grandes.

Par contre celles obtenues avec $4 > \phi > 1$ sont supérieures pour X faible et inférieures ensuite.

En portant $\frac{K_1 C_2}{C_1 x^2}$ en fonction de x^2 nous devons obtenir

des courbes dont la direction asymptotique pour $x \rightarrow 1$ est K_2 .

Toutes les courbes correspondant à $4 > \phi > 1$ coupent l'asymptote aux faibles valeurs de x , lorsque la valeur arbitraire de ϕ correspond à la réalité, c'est-à-dire que :

$$\phi a = \sum_1^n \beta_n \cdot (C_0^{2+})_1 x^n$$

La figure VI.1 donne les quatre courbes que nous avons tracées pour $\phi = 1, 2, 3, 4$. Il est clair qu'elles admettent une même direction asymptotique.

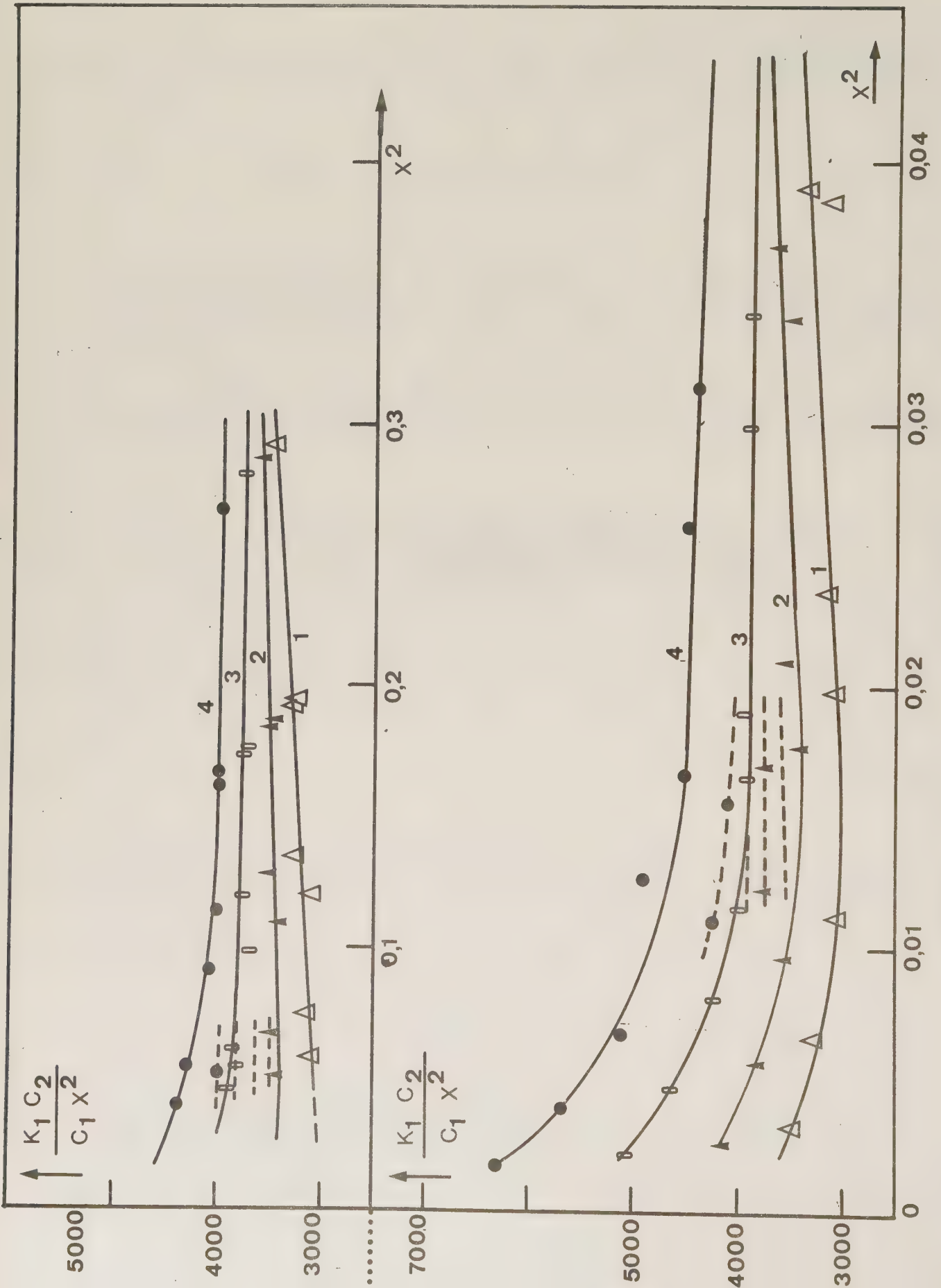


FIGURE : VI.1. Détermination de K_2 .

Nous avons effectué deux séries d'essais, l'une avec $(Co)_1 = 0,016 \text{ mole.l}^{-1}$ et l'autre avec $0,032 \text{ mole.l}^{-1}$.

La concentration globale en ions chlorures a évolué entre les valeurs 0 et $0,52 \text{ mole.l}^{-1}$. La concentration initiale en agent complexant a été conservée constante et égale à 0,140 ou $0,208 \text{ mole.l}^{-1}$ selon les séries d'essais.

Ces valeurs élevées ont permis d'obtenir des taux de partage importants seuls compatibles avec une bonne précision sur le partage du chlore qui permettait le calcul de C_2 donc de C_1 et finalement du rapport $C_2.C_1^{-1}$ essentiel à la relation (VI.8).

Dans ces conditions nous constatons figure IV.1 que pour la valeur $x = 0,4 \text{ mole.l}^{-1}$ soit $x^2 = 0,16$, nous avons déjà K_2 compris entre 4200 et 3500.

Par extrapolation nous pouvons estimer $K_2 = 3850 \pm 200$.

La précision n'a pu être supérieure car pour que les dosages du chlore soient significatifs il était nécessaire que $(Co)_{org}$ ne soit pas négligeable ce qui imposait d'opérer avec $(Co)_1$ supérieur à $10^{-2} \text{ mole.l}^{-1}$.

Pour préciser davantage K_2 nous avons porté sur un graphique les valeurs expérimentales de $K_1 \frac{C_2}{C_1}$ en fonction de x^2 .

Dans le cas où x^2 est faible, ϕ est proche de 1, nous avons une droite de pente K_2 . Nous trouvons ainsi 3800. Par contre quand x^2 est grand ϕ est voisin de 4 et nous trouvons 3700 (figure IV.2).

Pour toutes ces considérations nous avons admis que :

$$K_2 = 3850 \pm 100$$

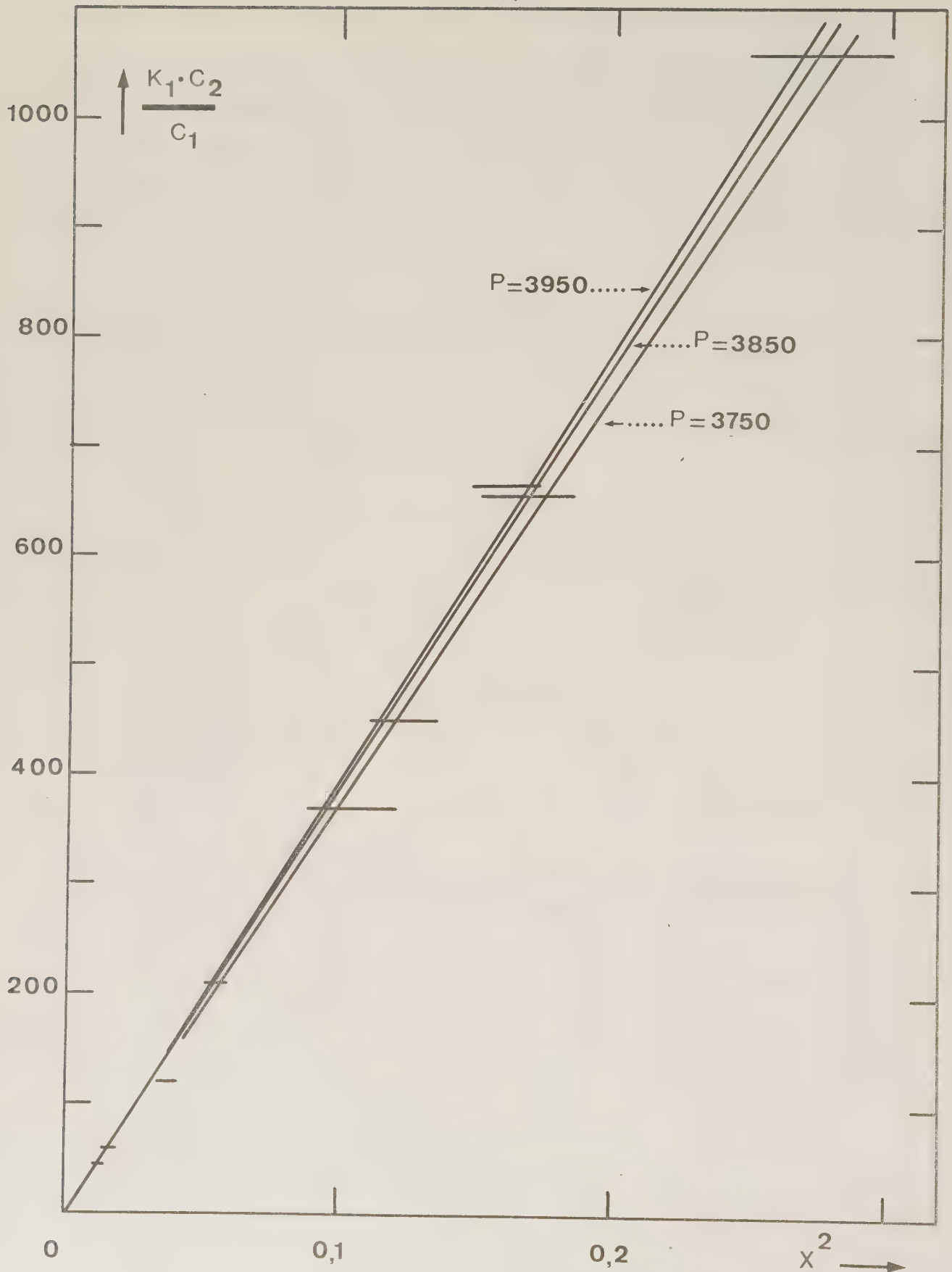


FIGURE : VI,2. Détermination de K_2 .

VI.2 - Calcul des constantes β_n des chlorocomplexes du Cobalt II. en solution dans l'eutectique $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ fondu, à 160°C .

Nous avons opéré avec des concentrations en cobalt de l'ordre de 10^{-5} mole.l⁻¹. Dans de telles conditions les dosages du chlore ne sont plus nécessaires car la concentration initiale est à l'équilibre sensiblement égale à la concentration en ions chlorures libres. Nous avons également choisi une concentration initiale en TPPO élevée de façon à ce que $(\text{TPPO})_1 = (\text{TPPO})_{\text{initiale}}$

L'étude des partages a été suivie grâce au traceur ^{60}Co , émetteur γ , et un ensemble de comptage DIDAC 800 canaux, (INTERTECHNIQUE) (figure VI.3).

Le coefficient de distribution peut s'écrire :

$$D = (\text{TPPO})_1^2 \cdot \frac{K_1 + K_2 x^2}{1 + \sum_1^4 \beta_n x^n} \quad (\text{VI.9})$$

et parce que $(\text{TPPO})_1$ est constante nous prenons en considération l'expression :

$$k = \frac{K_1 + K_2 x^2}{1 + \sum_1^4 \beta_n x^n} \quad (\text{VI.9 bis})$$

La division du polynôme $K_1 + K_2 x^2$ par $1 + \sum_{n=1}^n \beta_n x^n$ fournit un nouveau polynôme que nous avons limité au degré 5.

Nous écrirons :

$$k = k_0 + lx + mx^2 + px^3 + qx^4 + rx^5 \quad (\text{VI.10})$$

Les valeurs des coefficients sont :

$$\begin{aligned} k_0 &= K_1 \\ l &= -K_1 \beta_1 \\ m &= K_1 \beta_1^2 + K_2 - K_1 \beta_2 \\ p &= K_1 (\beta_1 \cdot \beta_2 - \beta_3) - m \beta_1 \\ q &= K_1 (\beta_1 \cdot \beta_3 - \beta_4) - m \beta_2 - p \beta_1 \\ r &= K_1 \cdot \beta_1 \cdot \beta_4 - m \beta_3 - p \beta_2 - q \beta_1 \end{aligned}$$

Les concentrations en ions chlorures ont couvert le domaine 0-1,2 mole.l⁻¹.

Nous avons résolu le système en trois temps. Dans les intervalles 0,2-0,6 mole.l⁻¹ et 0,1-0,5 mole.l⁻¹ nous avons déterminé les β_n

Les premières valeurs de β_1 et β_2 , assez faibles nous ont permis de constater que les termes $\beta_1 x$ et $\beta_2 x^2$ étaient influents jusqu'à 0,4 mole.l⁻¹ puis négligeables ensuite devant $\beta_3 x^3$ et $\beta_4 x^4$.

Nous avons alors entrepris de déterminer β_3 et β_4 par méthode graphique pour $0,6 \leq x \leq 1,2$ mole.l⁻¹.

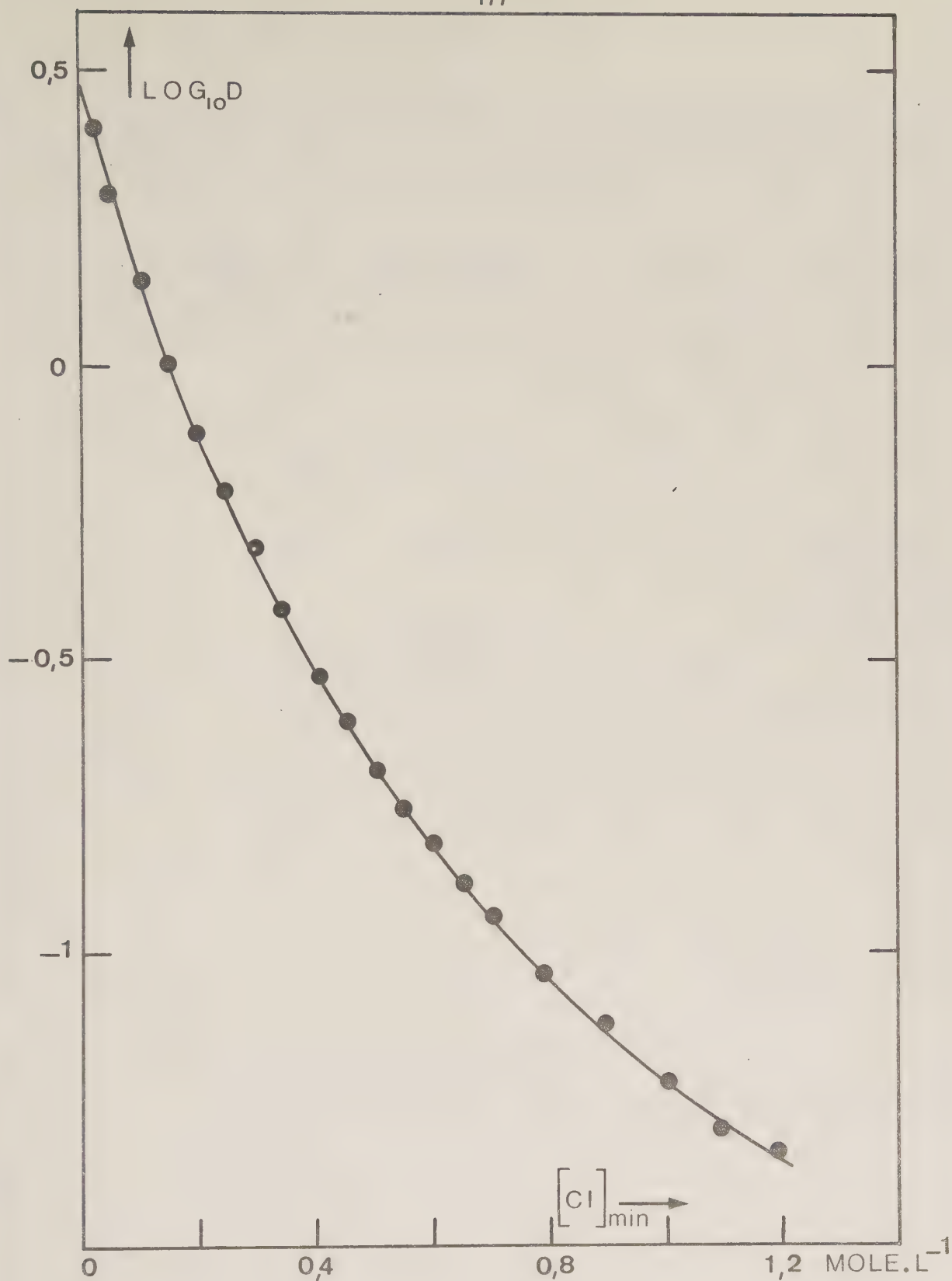


FIGURE : VI.3. Variation du coefficient de distribution D_{Co} en fonction de la concentration en ions chlorures en phase minérale.

VI.2.1. - Détermination des β_n , $n = 1$ et 2

VI.2.1.1. - Intervalle $0,2 \leq x \leq 0,6$ mole.l⁻¹

Nous avons utilisé les valeurs $K_1 = 200$ et $K_2 = 3850$.

Les valeurs expérimentales de x introduites dans k ont fourni les résultats suivants :

$$k = 200 - 1716 x + 8074 x^2 - 21210 x^3 + 28209 x^4 - 14680 x^5$$

Compte-tenu des expressions des coefficients l , m , p , q et r nous avons obtenu :

$$\beta_1 = 8,58$$

$$\beta_2 = 52,5$$

$$\beta_3 = 210$$

$$\beta_4 = 456$$

VI.2.1.2 - Intervalle $0,1 \leq x \leq 0,5$ mole.l⁻¹

De la même façon que précédemment, nous avons :

$$k = 200 - 1715,4 x^2 + 6795 x^2 - 10438 x^3 - 747,7 x^4 + 10345 x^5$$

soit :

$$\beta_1 = 8,57$$

$$\beta_2 = 58,7$$

$$\beta_3 = 264,3$$

$$\beta_4 = 720,7$$

Nous remarquons un bon accord sur la valeur de β_1 , acceptable pour β_2 et un désaccord marqué pour β_3 et surtout β_4 .

Sachant que $K_1 = 200 \pm 10$ et $K_2 = 3850 \pm 100$ et que le numérateur $K_1 + K_2 x^2$ est le terme qui conditionne dans (VI.9 bis) la valeur de $1 + \sum_{n=1}^4 \beta_n \cdot x^n$ nous avons, dans l'intervalle $0,2 \leq x \leq 0,6 \text{ mole.l}^{-1}$ calculé les β_n pour les valeurs extrêmes de K_1 et K_2 .

Le tableau (VI.A) donne ces valeurs :

TABLEAU VI.A

Groupe	K_1	K_2	Intervalle	β_1	β_2	β_3	β_4
A	200	3850	$0,1 \leq x \leq 0,5$	8,58	52,5	210	456
B	200	3850	$0,2 \leq x \leq 0,6$	8,57	58,7	264,3	720,7
C	210	3950	$0,2 \leq x \leq 0,6$	10	76	447	1183
D	190	3750	$0,2 \leq x \leq 0,6$	6,7	44,9	196	570

Ce tableau fournit un aperçu des résultats préliminaires. Il nous reste à affiner ces valeurs pour en fixer l'erreur relative.

VI.2.2. - Détermination des β_n , $n = 3, 4$.

Nous avons opté pour une méthode d'extrapolation graphique par traitement de la fonction :

$$\frac{\frac{K_1 + K_2 x^2}{k} - (1 + \beta_1 x + \beta_2 x^2)}{x^3} = \beta_3 + \beta_4 x \quad (\text{VI.11.})$$

Nous avons utilisé les valeurs de k expérimental de l'ensemble du domaine d'étude $0 < x \leq 1,2 \text{ mole.l}^{-1}$. Sachant que β_3 et β_4 étaient prépondérants pour x élevé nous devions forcément aboutir aux valeurs les plus probables (tableau VI.B).

TABLEAU VI.B

Groupe	β_3	β_4
A	125	775
B	110	830
C	100	810
D	110	840

Les valeurs moyennes retenues sont $\beta_3 = 110$ et $\beta_4 = 810$.

A ce stade des calculs nous avons observé que la variation de K_1 et K_2 n'entraîne que peu de modifications sur les valeurs de β_3 et β_4 . Cela est dû à ce que β_3 et β_4 sont très influentes pour x élevé, mais comme les β_1 et β_2 se réajustent selon les valeurs de K_1 et K_2 il y a au numérateur de (VI.11) un effet de compensation légère qui suffit à redonner β_3 et β_4 pratiquement identiques.

Ceci est particulièrement avantageux car nous pouvons considérer que l'erreur relative sur β_3 et β_4 est faible.

VI.2.3 Affinement des valeurs de β_1 et β_2

Se souvenant que les facteurs $\beta_1 x$ et $\beta_2 x^2$ sont importants dans le domaine $0 < x \leq 0,4 \text{ mole.l}^{-1}$ nous allons traiter la fonction :

$$\frac{\frac{K_1 + K_2 x^2}{k} - (1 + \beta_3 x^3 + \beta_4 x^4)}{x} = \beta_1 + \beta_2 x \quad (\text{VI.12})$$

Reprenant les valeurs $\beta_3 = 110$ et $\beta_4 = 810$ nous obtenons une droite à partir de (VI.12) que nous avons traité par la méthode des moindres carrés (figure VI.4).

Nous avons trouvé :

ordonnée à l'origine : $\beta_1 = 7,79$

penste : $\beta_2 = 55,9$

Ces valeurs correspondent bien à celles que nous avons utilisées, cas A et B, pour déterminer β_3 et β_4 si bien qu'elles confirment ensuite que leur calcul soit effectué sur de telles hypothèses initiales lorsque nous avons voulu étudier β_3 et β_4 .

VI.3 - Conclusion

Devant la concordance des résultats obtenus tant directement qu'indirectement par affinement en retour nous avons admis pour les n les valeurs suivantes :

$$\beta_1 = 8,6 \pm 1 \quad \beta_2 = 55 \pm 5 \quad \beta_3 = 110 \pm 10 \quad \beta_4 = 810 \pm 10$$

Nous n'obtenons pas les mêmes valeurs que LILJENZIN que nous rappelons ci-dessous (107) :

	β_1	β_2	β_3	β_4
série I	14,3	100	346	141
série II	13	104	251	-
série III	19,2	161	200	4000

Nous pensons que les écarts enregistrés proviennent du procédé utilisé. Cet auteur n'a couvert que le domaine restreint de $0 < x \leq 0,25 \text{ mole.l}^{-1}$ en ions chlorures, ce qui permet difficilement d'atteindre β_3 et β_4 avec précision, et d'autre part il a utilisé une méthode d'absorption sur alumine, beaucoup moins souple d'emploi que l'extraction liquide liquide.

En effet cette dernière technique autorise des domaines très larges à la condition que les espèces extraites ne soient pas insolubles or nous avons montré (20) que les deux complexes du cobalt avec la TPPO avaient des solubilités respectives de : 29,2 et 16,3 g/l pour $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{TPPO})_2$ et $\text{CoCl}_2(\text{TPPO})_2$.

Enfin le fait d'avoir explorer le domaine $x \leq 0,5 \text{ mole.l}^{-1}$ nous a permis d'obtenir β_3 et β_4 de façon satisfaisante et suffisamment précise pour pouvoir affiner les valeurs de β_1 et β_2 .

Par ce travail nous pensons donc avoir contribué à une meilleure connaissance des quatre constantes des chlorocomplexes du Cobalt en solution dans l'eutectique $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ fondu à 160°C .

CHAPITRE VII

ETUDE DU PHENOMENE DE SYNERGISME PRESENTE
PAR
DES COUPLES D'AGENTS NEUTRES

I - INTRODUCTION

Le phénomène de synergisme en extraction liquide-liquide correspond à une exaltation de l'extraction proprement dite.

Il se produit dans le cas où on l'observe, avec un mélange de deux agents complexants, un pouvoir d'extraction supérieur à la somme de ceux correspondant aux deux agents utilisés séparément dans les mêmes conditions expérimentales.

Le terme de synergisme apparaît en 1957 lorsqu'une équipe de chercheurs américains (70) publie une telle observation pour l'extraction de U VI par un mélange d'acide phosphorique dialcoylé et d'organophosphorés neutres.

Dès 1958 BLAKE et ses collaborateurs (71) pensent que ce phénomène n'a lieu qu'avec l'uranium VI mais rapidement ils s'aperçoivent que le synergisme se retrouve avec de nombreux cations et surtout pour des mélanges d'agents d'extraction de type acide et de type neutre. ZANGEN (72,73) puis PEPPARD (74) montrent que l'extraction peut se faire aux actinides, aux lanthanides, et aux métaux de transition. Les agents sont pour les "acides" essentiellement des dérivés organiques des acides phosphorique et phosphonique (75), des cétones telle la thénoyltrifluoroacétone (76,77,78,79,80,81) des β dicétones (81,82,83,84,85) etc... et pour les "neutres" des organophosphorés et des organoazotés, essentiellement des amines tertiaires ou des amines aromatiques.

Nous donnons dans le tableau suivant un aperçu des systèmes testés, la phase organique étant variable : Benzène, Toluène, Xylène, Kérosène, Paraffines, Chloroforme, Ethers, etc... ceux-ci jouant le rôle de diluant par rapport aux réactifs organiques d'extraction qu'ils renferment.

Références	Agent Acide	Agent neutre
72	HDOP di(para 1133 tétra-méthylbutylphenyl) phosphoric acid	TOPO Oxyde de trinoctyl-phosphine
73	HDEHP di(2 éthyhexyl) phosphoric acid	DEH(EHP) di(2 éthyhexyl) 2 éthyhexylphos- phonate DB(BP) dibutylbutylphos- phonate.
78	Thénoyltrifluoroacétone HTTA	Pyridine
79	Trifluoroacétylacétone Benzoylacétone HTTA HTTA HTTA	Pyridine Pyridine 2 Méthyl Pyridine Isoquinoléine Quinoléine
74	H ₂ MeHP mono 2 éthyhexyl phosphonic acid.	n Décanol TBP Tributylphosphate TOPO
86	HFA Hexafluoroacétylacéto- ne BTA Benzoyltrifluoroacé- tone.	TBP TOPO
87	TTA	TBPO Oxyde de tributyl- phosphate TBP

Nous voyons ainsi que de nombreux systèmes ont fait l'objet de publications diverses. Leur énumération complète ne se justifie pas ici. Nous signalerons seulement que les articles de H. IRVING (85) et de WANG-PARK-LI, HEALY (86-87) relatent les travaux effectués de 1957 à 1966 et que celui de FREISER (7) cite ceux réalisés de 1967 à 1970.

De cet ensemble de communications se dégage le rôle important du solvant ou réactif organique S par son action solvatante. C'est ainsi que H. IRVING et D.N. EDINGTON (88) ont énoncé les conditions de possibilité d'obtention du synergisme :

- a) un des réactifs HX doit neutraliser la charge de l'ion métallique en formant de préférence un chélate,
- b) le "solvant" S ne doit pas être hydrophile et doit coordiner moins fortement que HX.
- c) le "solvant" S doit déplacer l'eau résiduelle de coordination du complexe métallique pour le rendre moins hydrophile.
- d) le nombre de coordination maximum du métal et la géométrie des coordinats doivent être favorables.

Nous remarquons que l'ensemble de ces règles applicables aux systèmes phase aqueuse, phase organique ne convient pas aux systèmes nitrates fondus - polyphényles (+ agents d'extractions) que nous étudions.

Dans notre cas nous pouvons certes retenir la règle (d), penser que les règles (b) et (c) sont à la rigueur acceptables, mais nous sommes obligés d'exclure la règle (a) d'une façon générale. En effet c'est par l'intervention de sa fonction acide que le réactif HX assurera la neutralisation de la charge de l'ion métallique.

Or nous avons toujours constaté que les agents de type acide que nous avons employés : Phénol, Benzoylacétone (étude présentée dans ce chapitre) acides organiques tels que : éthanoïque, propanoïque, benzoïque, entraînaient une dégradation des nitrates relativement rapide.

Des expériences avec la triphénylphosphine (TPP) en présence de quantités contrôlées des acides mentionnés ci-dessus permettaient des extractions notables, mais nous avons établi qu'il ne s'agissait pas de synergisme. Lorsque l'acide se trouvait en quantité limitée le comportement réducteur de la TPP tamponait l'effet dégradateur de l'acide. Il se formait de l'oxyde de TPP qui était responsable de l'extraction observée.

Finalement dans nos systèmes il n'y a pas en général de réactif comparable à HX, la neutralisation de la charge cationique sera assurée par les anions nitrates (éventuellement d'autres anions simples s'il y a lieu, tels les chlorures, ...).

Le caractère organophile de l'espèce extraite ne sera assuré que par les molécules de type S qui ont une action de solvation voire même de complexation.

Le phénomène de synergisme s'observera avec un mélange de molécules S (S_1 et S_2) et nous pouvons à priori prévoir qu'il reposera essentiellement sur les règles (c) et (d).

Dans ce chapitre nous présentons une étude théorique permettant de préciser quantitativement les espèces extraites lorsqu'il apparaît le synergisme, puis l'application de cette étude à nos résultats expérimentaux.

II - PARTIE THEORIQUE

Peu de calculs généraux ont été développés dans le cas de manifestation du synergisme. Tout au plus dans certaines publications (72-73-78-89) avons nous trouvé des mécanismes proposés et des résolutions adaptées à ces hypothèses particulières. Nous n'avons remarqué qu'un seul développement (90-91) traitant du cas simplifié de complexes mixtes avec cation divalent, qui soit proche de notre étude.

Aussi allons-nous établir l'expression de la fonction D (D est le coefficient de distribution du métal) que nous pouvons appliquer à nos systèmes lorsqu'aucun renseignement ne peut être obtenu sur les espèces extraites par les méthodes classiques d'identification (essentiellement la spectrophotométrie) (92-93).

Précisons tout d'abord que notre travail a été limité à l'étude du Cobalt II avec les agents suivants :

TPPO	Oxyde de triphénylphosphine
TPAO	Oxyde de triphénylarsine
4PPy	4 Phénylpyridine
4.3.PPP	4 (3 propylphényl) pyridine
HMPT	Hexaméthylphosphorotriamide ou Oxyde de tris (diméthylamino) phosphine

Dans tous les cas les complexes obtenus avec un seul agent ont été du type $M(NO_3)_2 L_2$.

Les constantes K de l'équilibre d'extraction :

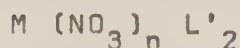
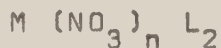


ont été déterminées à 160°C. (Voir partie expérimentale).

Envisageons le cas où deux agents L et L' parmi la liste ci-dessus sont utilisés simultanément pour l'extraction

de M^{n+} ($M^{n+} = Co^{2+}$ dans notre cas).

Les complexes extraits pourront être de trois types :



Les deux premiers seront régis par les constantes K et K' obtenues selon (1). Le troisième complexe obéit à l'équilibre : $M^{n+} + nNO_3^- + mL + pL' \rightleftharpoons M(NO_3)_n L_m L'_p$ ayant

$$\text{pour constante : } K_{m,p} = \frac{\{M(NO_3)_n L_m L'_p\}}{\{M^{n+}\} \{L\}^m \{L'\}^p} \quad (\text{VII.2})$$

N.B. Les notations L et L' ont été choisies pour qu'il n'y ait pas de confusion avec les indices lors des calculs. Par contre la notation $K_{m,p}$ n'a pu être évitée pour définir les divers couples (m,p) . De la même façon C et C' sont les concentrations en complexes obtenus avec L et L' auxquelles correspondent K et K' et $C_{m,p}$ est celle en $M(NO_3)_n L_m L'_p$.

Compte tenu des notations retenues le coefficient de distribution D s'écrira :

$$D = \frac{C + C' + \sum_{m=1}^m \sum_{p=1}^p C_{m,p}}{(M^{n+})_{\min}}$$

ou encore

$$D = K \cdot L^2 + K' \cdot L'^2 + \sum_{m=1}^m \sum_{p=1}^p K_{m,p} \cdot L^m \cdot L'^p \quad (\text{VII.3})$$

Nous allons donc voir l'application de cette expression de D à nos systèmes

II.1 - Etude du coefficient de distribution de D dans le cas où $(M^{n+})_{\min}$ est négligeable.

Ce cas correspond à l'utilisation du radioélément ^{60}Co . Nous avons ainsi réalisé des études où la concentration

en agents libres après extraction est sensiblement identique à la concentration initiale.

Si de plus nous prenons comme hypothèse de travail :

$$L_T = L + L' = \text{constante}$$

nous pouvons écrire : $L = \alpha L_T$ et $L' = (1-\alpha)L_T$, α variant de 0 à 1.

Nous obtenons :

$$D = L_T^2 (K\alpha + K'(1-\alpha)^2) + \sum_{m=1}^m \sum_{p=1}^p K_{m,p} \alpha^m (1-\alpha)^p L_T^{m+p} \quad (\text{VII.4})$$

Remarquons que le cas où tous les $K_{m,p}$ sont nuls correspond à l'absence de synergisme, nous avons alors $D = D_0$ soit :

$$D_0 = L_T^2 (K\alpha^2 + K'(1-\alpha)^2) \quad (\text{VI.5})$$

Aussi un calcul préalable de D_0 en fonction de permet de savoir s'il y a synergisme ou non. Il a lieu pour $D = D_0$, mais n'existe pas si $D_{\text{expérimental}} = D_{\text{calculé}}$.

Finalement lorsqu'il y a synergisme D peut s'écrire :

$$D = D_0 + \sum_{m=1}^m \sum_{p=1}^p K_{m,p} L_T^{m+p} \alpha^m (1-\alpha)^p \quad (\text{VII.6})$$

L'étude d'une telle fonction pour le cas où m et p auraient de multiples valeurs n'est réalisable que sur machine.

Toutefois nous pensons d'une part que la forme de la courbe expérimentale $D = f(\alpha)$ est très riche en renseignements et que d'autre part elle peut donner lieu à simplification avant d'aborder le calcul.

Tout d'abord remarquons que D_0 est de forme :

$$D_0 = A (B\alpha^2 + E(1-\alpha)^2) \quad (\text{VII.7})$$

c'est un arc de parabole que nous étudions dans l'intervalle $0 \leq \alpha \leq 1$. Le calcul de $\frac{dD_0}{d\alpha}$ donne :

$$\frac{dD_0}{d\alpha} = A((2B + 2E)\alpha - 2E) \quad (\text{VII.8})$$

$\frac{dD_0}{d\alpha}$ est nulle pour $\alpha_0 = \frac{E}{B + E}$. De plus $\frac{dD_0}{d\alpha}$ est négatif pour $0 \leq \alpha \leq \alpha_0$, positif pour $\alpha_0 \leq \alpha$. Par conséquent la fonction D_0 est décroissante de 0 à α_0 et croissante de α_0 à 1. La figure VII 1, courbe 1, traduit la variation de D_0 sur une exemple empruntant des valeurs arbitraires.

Dans l'expression générale (6) de D figurent ensuite les termes successifs $K_{m,p} L_T^{m+p} \alpha^m (1-\alpha)^p$ que nous écrivons sous la forme :

$$k_{m,p} \alpha^m (1-\alpha)^p$$

Leur contribution à la valeur de D provient donc de $\alpha^m (1-\alpha)^p$. Nous donnons figure VII 1, courbes 2,3,4 les variations de $\alpha^m (1-\alpha)^p$ pour $m = 1$, $p = 1,2,3$ et courbes 5,6,7, les variations pour $m = 2$, $p = 1,2,3$. Ces courbes illustrent les contributions des complexes ayant m et p petits, ce qui est le cas dans la pratique. Le tracé de D est la somme arithmétique point par point des valeurs de D_0 et des différents facteurs $k_{m,p} \alpha^m (1-\alpha)^p$. Il est alors aisé de remarquer comment sera modifié D selon les constantes $K_{m,p}$. Le minimum ou le maximum se trouvera décalé dans le sens du facteur $k_{m,p} \alpha^m (1-\alpha)^p$ le plus fort. A remarquer aussi que lorsque $m = p$ la contribution du facteur: $k_{m,p} \alpha^m (1-\alpha)^p$ est symétrique. Enfin tous les facteurs: $\alpha^m (1-\alpha)^p$ et $(1-\alpha)^m$ sont symétriques par rapport à la droite $\alpha = \frac{1}{2}$.

D'autre part écrivons (6) sous la forme :

$$D - D_0 = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{p=1}^{\infty} K_{m,p} L_T^{m+p} \alpha^m (1-\alpha)^p \quad (\text{VII.9})$$

Cette fonction est un polynôme de degré $m + p$ en α qui peut bien entendu se résoudre par calcul sur machine en injectant des couples de valeurs $D - D_0, \alpha$. Dans la pratique la courbe expérimentale permettant d'éliminer certains facteurs

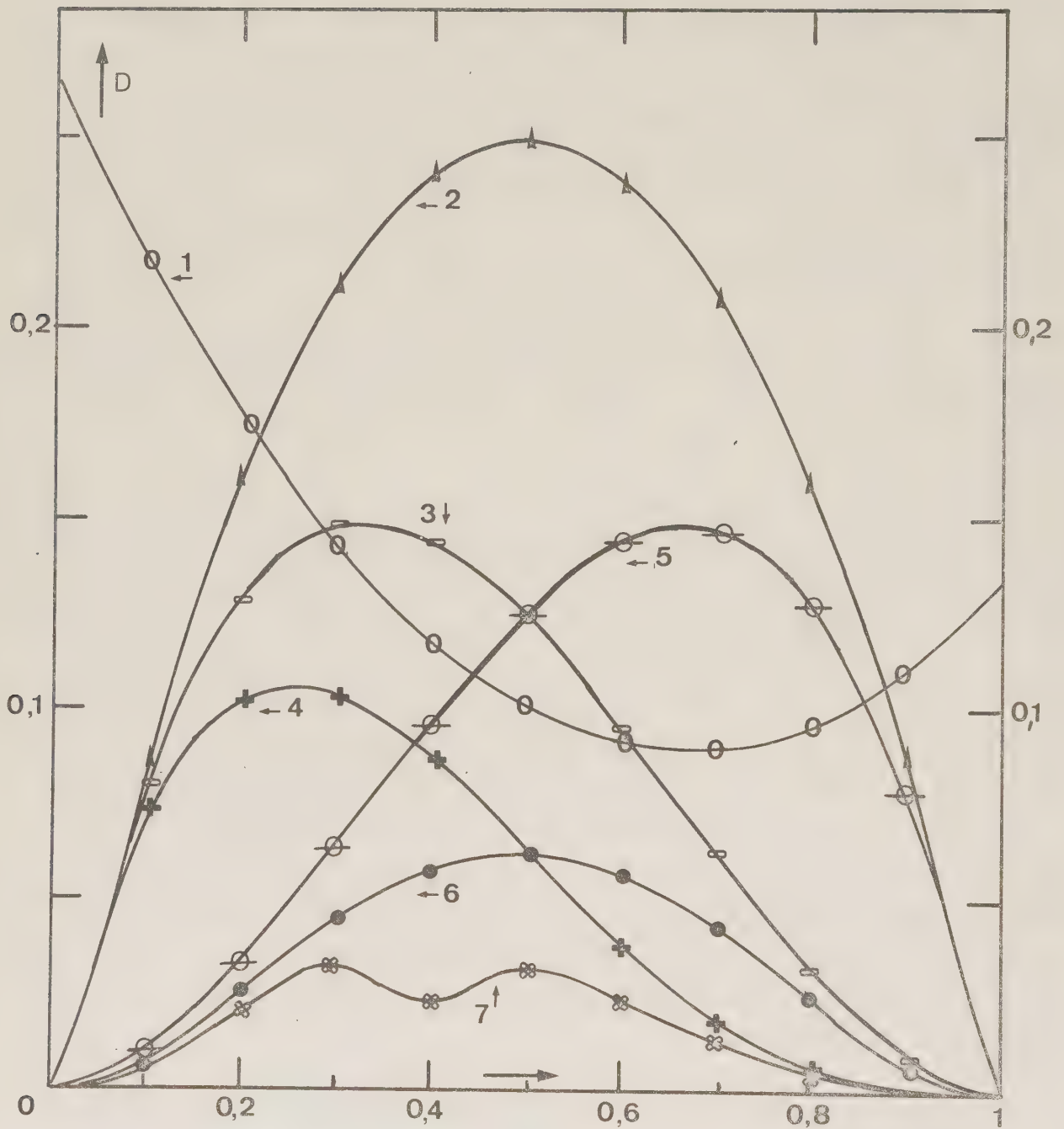


FIGURE : VII.1. COURBE:1, Tracé de D pour deux valeurs quelconques de K et K' .

COURBE:2, $\propto [1-\infty]$
 COURBE:3, $\propto [1-\infty]^2$
 COURBE:4, $\propto [1-\infty]^3$

COURBE:5, $\propto^2 [1-\infty]$
 COURBE:6, $\propto^2 [1-\infty]^2$
 COURBE:7, $\propto^2 [1-\infty]^3$

dont la contribution est sûrement nulle ou négligeable et certainement inférieure aux erreurs expérimentales commises, la résolution peut alors se faire assez simplement par extrapolation graphique.

Successivement nous traitons :

$$\frac{D - D_0}{\alpha} = \sum_{m=1}^p \sum_{p=1}^p K_{m,p} L_T^{m+p} \alpha^{m-1} (1-\alpha)^p \quad (\text{VII.10})$$

qui fournit les termes $\sum_{p=1}^p K_{1,p} L_T^{1+p}$ pour $\alpha \rightarrow 0$, puis :

$$\frac{1}{\alpha} \left[\frac{D - D_0}{\alpha} - K_{1,p} L_T^{1+p} \right] = \sum_{m=2}^p \sum_{p=1}^p K_{m,p} L_T^{m+p} \alpha^{m-2} (1-\alpha)^p \quad (\text{VII.11})$$

qui fournit les termes $\sum_{p=1}^p K_{2,p} L_T^{2+p}$ pour $\alpha \rightarrow 0$ et ainsi que suite. Nous obtenons donc pour limites des facteurs du type :

$$\sum_{p=1}^p K_{m,p} L_T^{m+p}$$

où m est constant et égal à 1, 2, 3... selon l'extrapolation sus-citée. Les coefficients $K_{m,p}$ sont alors atteints en étudiant plusieurs séries de valeurs $D - D_0 = f(\alpha)$, chaque série se différenciant par le choix de L_T (que nous maintenons constante dans chaque série). Pour chaque valeur de L_T la limite sera :

$$\lim = \sum_{p=1}^p K_{m,p} L_T^{m+p} \quad (\text{VII.12})$$

Nous traitons alors $\lim$ en fonction de L_T d'une façon analogue à $D - D_0$ vis à vis de α .

$$\frac{\lim}{L_T^{m+1}} = \sum_{p=1}^p K_{m,p} L_T^{p-1} \quad (\text{VII.13})$$

qui fournit pour $L_T \rightarrow 0$ la valeur de $K_{m,1}$ et pour pente $K_{m,2}$. Puis nous traitons :

$$\frac{1}{L_T} \left[\frac{\lim}{L_T^{m+1}} - K_{m,1} \right] = \sum_{p=2}^p K_{m,p} L_T^{p-2} \quad (\text{VII.14})$$

qui fournit pour $L_T \rightarrow 0$ la valeur de $K_{m,2}$ pour limite et $K_{m,3}$ pour pente.

La méthode est ainsi répétée pour toutes les valeurs de m et de p qui satisferont ces relations. Néanmoins soulignons le encore, les valeurs de m et p ne peuvent être très élevées, au maximum 3 ou 4, et la courbe $D - D_0$ en fonction de α laissant supposer l'absence de certaines formes, la résolution du système se trouve grandement simplifiée et ramenée à la détermination de 3 ou 4 constantes seulement. Nous illustrerons ceci par les couples HMPT-TPPO et 43PPP-TPPO.

II.2 - Calcul du coefficient de distribution D dans le cas où $(M^{n+})_{\min}$ n'est plus négligeable.

Pour que l'étude du synergisme soit complète nous avons pensé le déterminer également lorsque la concentration initiale en métal n'est plus négligeable et entraîne par voie de conséquence de tenir compte dans les calculs du coordinaat libre et du coordinaat complexé.

Nous avons testé le couple TPPO-4PPy qui a montré par la forme de la courbe que seul le complexe mixte $m = 1$, $p = 1$, coexistait avec les complexes C et C' précédemment définis.

Nous nous limiterons donc à une étude simplifiée du cas général qui serait présentement extrêmement compliqué. Nous introduisons seulement $C'' = (M(NO_3)_n LL')$ dans les calculs suivants.

Nous écrivons : $R = C + C' + C''$
et en chaque point $C = f C'$ et $C'' = g C'$ f et g étant des facteurs positifs.

De plus la concentration du métal en phase minérale, notée Q , se déduit de P la concentration en métal dans l'hypothèse où il serait entièrement extrait dans le volume V_o de la phase organique, selon :

$$Q = \frac{V_o}{V_m} (P - R)$$

Pour chaque point des courbes expérimentales nous connaissons R , Q et $L = A$, $L' = B$, (A et B étant les valeurs particulières de L et L' en chaque point) avec $L + L' = A + B = L_T$.

II.2.1 - Résolution du système en absence de synergisme.

Nous obtenons alors les expressions :

$$K = \frac{C}{Q(A-2C)^2} \qquad K' = \frac{C'}{Q(B-2C')^2}$$

soit :

$$Q = \frac{C}{K(A-2C)^2} = \frac{C'}{K'(B-2C')^2}$$

Il vient :

$$\frac{C}{C'} = \frac{K}{K'} \cdot \left(\frac{A-2C}{B-2C'} \right)^2 \quad (\text{VII.15})$$

Par ailleurs nous avons :

$$Q (A-2C)^2 = \frac{C}{K}$$

En se souvenant que $Q = \frac{V_o}{V_m} (P - C - C')$ il vient :

$$(P - C) (A-2C)^2 - C' (A-2C)^2 = \frac{C}{K} \cdot \frac{V_m}{V_o}$$

d'où finalement :

$$C' = P - C \left(1 + \frac{V_m}{KV_o(A-2C)^2} \right) \quad (\text{VII.16})$$

Les équations (15) et (16) permettent la résolution du système. Les valeurs de A , B , K et K' étant connues et un

point donné seules C et C' sont à déterminer .

Nous proposons une méthode graphique qui consiste à attribuer à C des valeurs obligatoirement situées entre 0 et p . C' est alors obtenue à partir de (16) mais doit aussi satisfaire (15). Par conséquent sur un même graphique nous portons en fonction de C d'une part le rapport $\frac{C}{C'}$ et d'autre part le rapport $\frac{K}{K'} \cdot \left(\frac{A-2C}{B-2C}\right)^2$.

L'intersection de ces deux fonctions fournit la solution. Nous exposons pas la démonstration de l'unicité de cette solution mais nous avons vérifié graphiquement que dans le domaine $0 \leq C \leq p$ il n'y avait qu'une seule intersection des courbes (15) et (16).

Cette méthode est rapide et permet de calculer les points de la courbe théorique que nous obtiendrons en l'absence de synergisme.

II.2.2 - Résolution du système en présence de synergisme.

Nous nous bornerons au cas où seul le complexe mixte est présent. En reprenant les expressions de K , K' et K'' nous pouvons écrire :

$$C = Q K (A-2C-C'')^2 \quad (\text{VII.17})$$

$$C' = Q K' (B-2C'-C'')^2 \quad (\text{VII.18})$$

$$C'' = Q K'' (A-2C-C')(B-2C'-C')$$

Pour simplifier les calculs et se souvenant que $C = f C'$ et $C'' = g C'$ nous :

$$R = C + C' + C'' = (f + 1 + g) C' = U^2 C'$$

Nous posons : $U^2 = f + 1 + g$.

Finalement : $C' = \frac{R}{U^2}$

Les expressions (17) et (18) deviennent :

$$\frac{fR}{U^2} = Q K (A - \frac{R}{U^2} (2f + g))^2 \quad (\text{VII.17 bis})$$

$$\frac{R}{U^2} = Q K' (B - \frac{R}{U^2} (2 + g))^2 \quad (\text{VII.18 bis})$$

Remarquant que : $2f + g = U^2 - 1 + f$
 et $2 + g = U^2 + 1 - f$

nous écrivons (17 bis) et (18 bis) modifiées :

$$\sqrt{\frac{fR}{QK}} U = AU^2 - (U^2 - 1 + f)R \quad (\text{VII.19})$$

$$\sqrt{\frac{R}{QK}}, U = BU^2 - (U^2 + 1 - f)R \quad (\text{VII.20})$$

Dans (19) et (20) ne figurant plus que deux inconnues f et U^2 . La résolution est alors possible. Grace à (20) nous avons :

$$f = \frac{1}{R} \left(\sqrt{\frac{R}{QK}}, U + R + U^2(R-B) \right) \quad (\text{VII.21})$$

De (19) nous obtenons :

$$fR + \sqrt{\frac{R}{QK}} U \sqrt{f} + U^2 (R-A) - R = 0 \quad (\text{VII.22})$$

L'équation (22) est du second degré en $\sqrt{f}$. Comme f est toujours positif seule la racine positive de l'équation (22) sera acceptable.

$$\sqrt{f} = \frac{1}{2R} \left[-\sqrt{\frac{R}{QK}} U + \sqrt{\frac{R}{QK} U^2 - 4R(U^2(R-A) - R)} \right] \quad (\text{VII.23})$$

La seule condition à imposer sera :

$$U^2 \geq \frac{4R^2}{\frac{R}{QK} - 4R(R-A)} \quad (\text{VII.24})$$

Nous proposons dans le cas présent à nouveau une méthode graphique de résolution. Sachant que U^2 satisfait la relation (24) nous imposons des valeurs croissantes acceptables qui fournissent des valeurs correspondantes de $\sqrt{f}$ (donc de f).

D'autre part ces mêmes valeurs de U^2 permettent, grâce à (21) d'évaluer f ,

Graphiquement en portant en fonction de U^2 les valeurs de f obtenues selon (23) et (21) nous observons deux courbes dont l'intersection fournit le seul couple U_0^2, f_0 acceptable et solution du système. Ces valeurs U_0^2 et f_0 déterminent g_0 et C' puisque R est connu, et par voie de conséquence C et C'' .

Il est alors aisé de reporter les valeurs obtenues dans (19) pour déterminer K'' .

Nous remarquerons que :

$$K'' = \frac{g_0}{f_0} \sqrt{K K'}$$

et que K'' s'obtient ainsi très facilement.

Il est important de retenir de cette méthode que si elle semble à priori engager à des calculs fastidieux, dans son application pratique il est rapidement possible de trouver les valeurs de U^2 qui donnent un f voisin par (21) et (23). Nous avons appliqué ce développement lors de l'étude du couple TPPO-4PPy avec le Co II.

II.3 - Remarque générale.

Nous nous sommes bornés dans cet exposé à des méthodes de résolution pour des complexes extraits où un seul atome, métallique est lié à plusieurs coordinats. Pour une plus ample généralité nous eussions dû faire intervenir cette hypothèse mais nous avons pensé que limiter notre méthode de calcul aux

applications exposées plus loin était déjà suffisamment complet. De fait les expressions fondamentales établies dans (II.1) demeurant valables dans ces nouvelles conditions. Il suffit de leur ajouter les termes correspondants aux complexes polynucléaires, les raisonnements et les séries d'expériences qui permettent alors d'aborder leur résolution demeurent strictement identiques à ce que nous venons de voir.

III - PARTIE EXPERIMENTALE

Nous allons appliquer les calculs précédents par des études de couples d'agents complexants vis à vis d'un même métal, le Cobalt II, auquel nous nous sommes limités pour deux raisons essentielles, d'une part nous voulions comparer des agents et non des métaux pour tirer des conclusions sur les agents seuls, et d'autre le Cobalt peut s'utiliser sous forme de traceur ^{60}Co , émetteur γ d'un emploi très commode, aussi bien que sous forme d'isotope stable, auquel cas les méthodes d'analyse sont variées et précises : spectrophotométrie dans le visible, ou d'absorption atomique surtout, Comme nous l'avons signalé nous avons à notre disposition plusieurs agents déjà étudiés : TPPO-TAPO (20-94) TOPO, (présent travail), 4PPy et 43PPP (95-96) HMPT (97-98). Nous savions d'après les études sur le synergisme effectuées à partir de phases aqueuses à température ordinaire que les molécules complexantes présentant des groupes OH exaltaient éventuellement ce phénomène. C'est pourquoi nous avons étudié tout d'abord l'action du phénol ou la benzoylacétone en présence d'un de ces agents neutres. Nous verrons que ces deux produits n'ont pas permis les résultats que nous escomptions par suite de dégradation des phases à priori imprévisibles. Les autres séries d'expériences ont alors été conduites en

envisageant l'action simultanée de deux agents neutres.

III.1- Etude du Phénol et de la Benzoylacétone.

III.1.1. Etude préliminaire

d Dès les premiers travaux relatifs à la détermination de la durée nécessaire à l'atteinte de l'équilibre dans l'extraction de Co II par le Phénol, seul ou en présence d'un agent neutre, nous avons constaté que la phase minérale se dégradait et surtout que la phase organique devenait brune. De fait ce réactif a été rapidement abandonné. Ce phénomène est à rapprocher de ce que nous avons déjà remarqué (20-99) lors de nos études de la TPP en présence d'acide acétique.

Nous avons alors entrepris l'étude du comportement de la benzoylacétone (BA) qui s'est révélé surprenant.

L'extraction de Co II par la BA est possible; la courbe relative à la détermination du palier d'extraction (c'est à dire l'équilibre) présente entre 40 et 60 minutes une certaine stabilité, mais au delà de cette durée nous constatons une altération progressive des phases.

/ Nous avons opéré dans les conditions suivantes:

$(Co)_{minI}^{\circ}$: représente la concentration initiale en Co II dans la phase minérale.

série	$(Co)_{minI}^{\circ}$ mole.l ⁻¹	V_m cm ³	V_o cm ³	durée mn	$\theta^{\circ}C$
1	10 ⁻²	10,3	25	15	160
2	10 ⁻²	10,3	25	30	160
3	10 ⁻²	10,3	25	45	160
4	10 ⁻⁴	10,3	25	60	160

Cependant des séries d'extractions effectuées à des temps constants 15, 30 et 60 minutes ont montré par le tracé des courbes $\log D = f(\log(L_1)_{org})$ (figure VII.2) que nous étions en présence d'un complexe de type ML_2 . Mais la constante d'équilibre n'a pas été calculable car ces courbes sont décalées les unes par rapport aux autres. L'altération des phases doit commencer avant d'atteindre le véritable équilibre.

Nous avons néanmoins entrepris une étude du couple BA-TPPO et nous avons été surpris de constater que les durées de 15-30 ou 60 minutes conduisaient cette fois au même résultat pour un rapport (BA)/(TPPO) donné. Il semblait donc que le mélange BA-TPPO avait un comportement normal dans l'intervalle 0-80% en BA. Nous avons pu en effet exploiter les résultats et nous avons constaté que la valeur de la constante pouvait être atteinte.

III.1.2 - Résultats

Compte tenu de l'allure de la courbe expérimentale (allure proche des courbes théoriques (2) et (3) de la figure VII.1) nous avons admis que les complexes présents ne contenaient qu'une molécule de TPPO mais pouvaient contenir une ou plusieurs molécules de BA.

Dans le domaine 0 - 30% BA, où D est faible nous avons considéré que la concentration en agent libre était sensiblement égale à celle de l'agent initial. Par application de (6) du paragraphe précédent II, 1 nous avons obtenu :

$$K' = 3.10^3 \quad K_{1,1} = 5,5.10^2$$

Nous avons alors traité le domaine 50%-80% en BA avec ces valeurs de K' et $K_{1,1}$ pour atteindre les différents

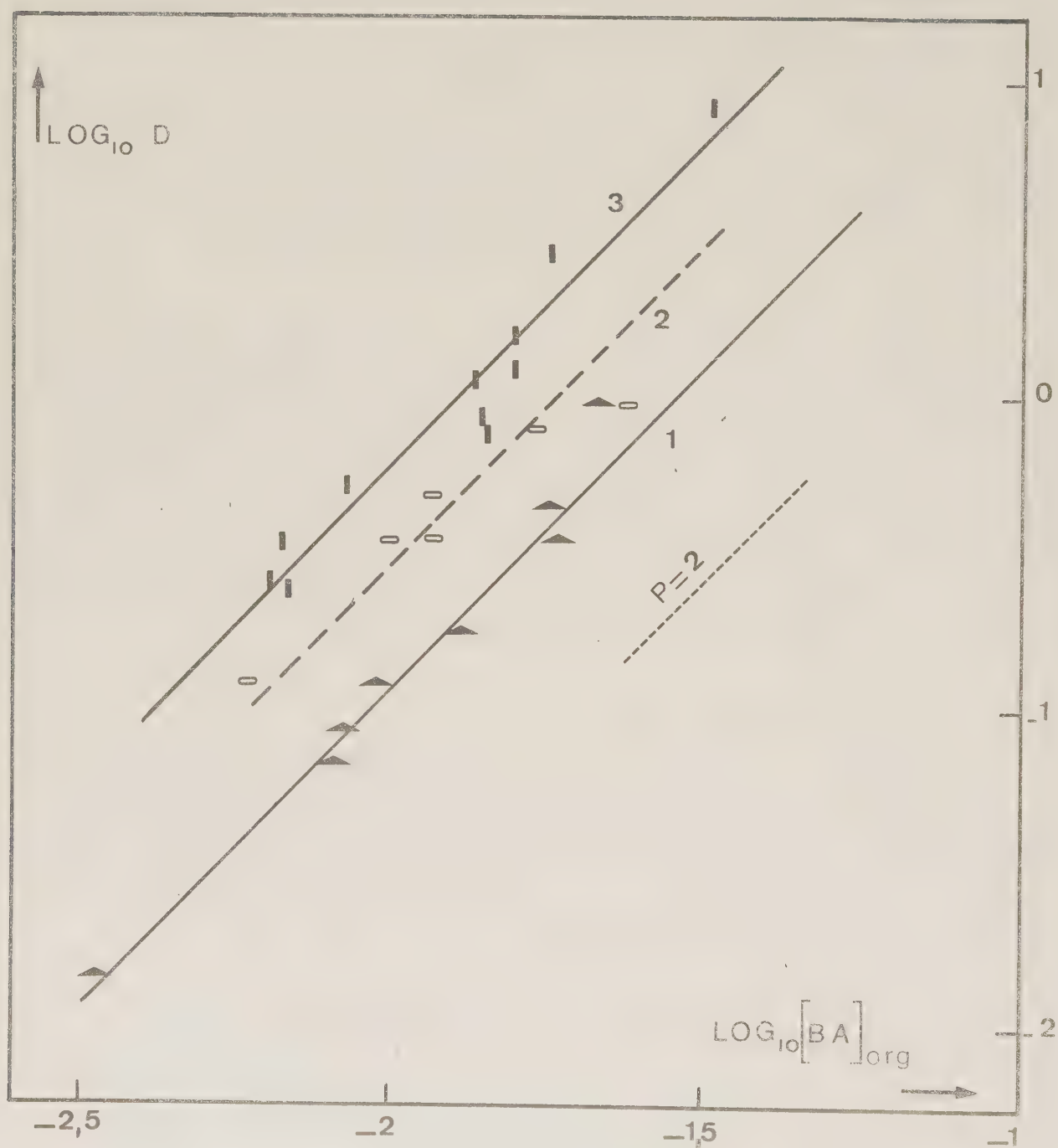


FIGURE : VII.2.

Etude de la Benzoylacétone et du Cobalt II.

- $\blacktriangle$ 15 minutes
- $\circ$ 30 minutes
- $|$ 60 minutes

K_{1-p} , $p > 1$. Compte tenu des coefficients de distribution observés, de la concentration en métal extrait en phase organique et de la concentration initiale en agent complexant nous avons admis la valeur $(L_p) = 0,0146$ au lieu de $(L_T) = 0,02$ mole/l afin de ne pas être trop en défaut d'agent chélatant. Le calcul admet un nombre moyen de formation de 2.

Nous avons écrit :

$$D - K\alpha^2 - K'(1-\alpha)^2 - K_{1,1}\alpha(1-\alpha) = \sum_2^p K_{1,p}\alpha(1-\alpha)^p \cdot L_T^{p+1}$$

$$J = \frac{D - K\alpha^2 - K'(1-\alpha)^2 - K_{1,1}\alpha(1-\alpha)}{\alpha(1-\alpha)^2} = \sum_2^p K_{1,p}(1-\alpha)^{p-2} \cdot L_T^{p+1}$$

Le tableau suivant résume les valeurs obtenues dans le domaine 80 à 50 % en BA (soit 50 à 20% en TPPO).

$\alpha = \% \text{ TPPO}$	D_{exp}	J
0,2	0,670	1,88
0,3	0,640	2,08
0,4	0,550	1,94
0,5	0,450	1,92

Ces valeurs de J sont suffisamment semblables pour que nous admettions que $J = 2 \pm 0,1$ comme constant. Ceci implique que seule $K_{1,2}$ existe et que $K_{1,3}$ et $K_{1,4}$ etc... sont nulles.

Nous écrivons que $p = 2$ soit :

$$\sum_2^p K_{1,p}(1-\alpha)^{p-2} \cdot L_1^{1+p} = K_{1,2} \cdot L_1^3$$

Nous trouvons avec $L_1 = 0,0146$ la valeur $K_{1,2} = 6,6 \cdot 10^5$, qui est assez élevée et implique que le nombre moyen de complexation est ici supérieur à 2.

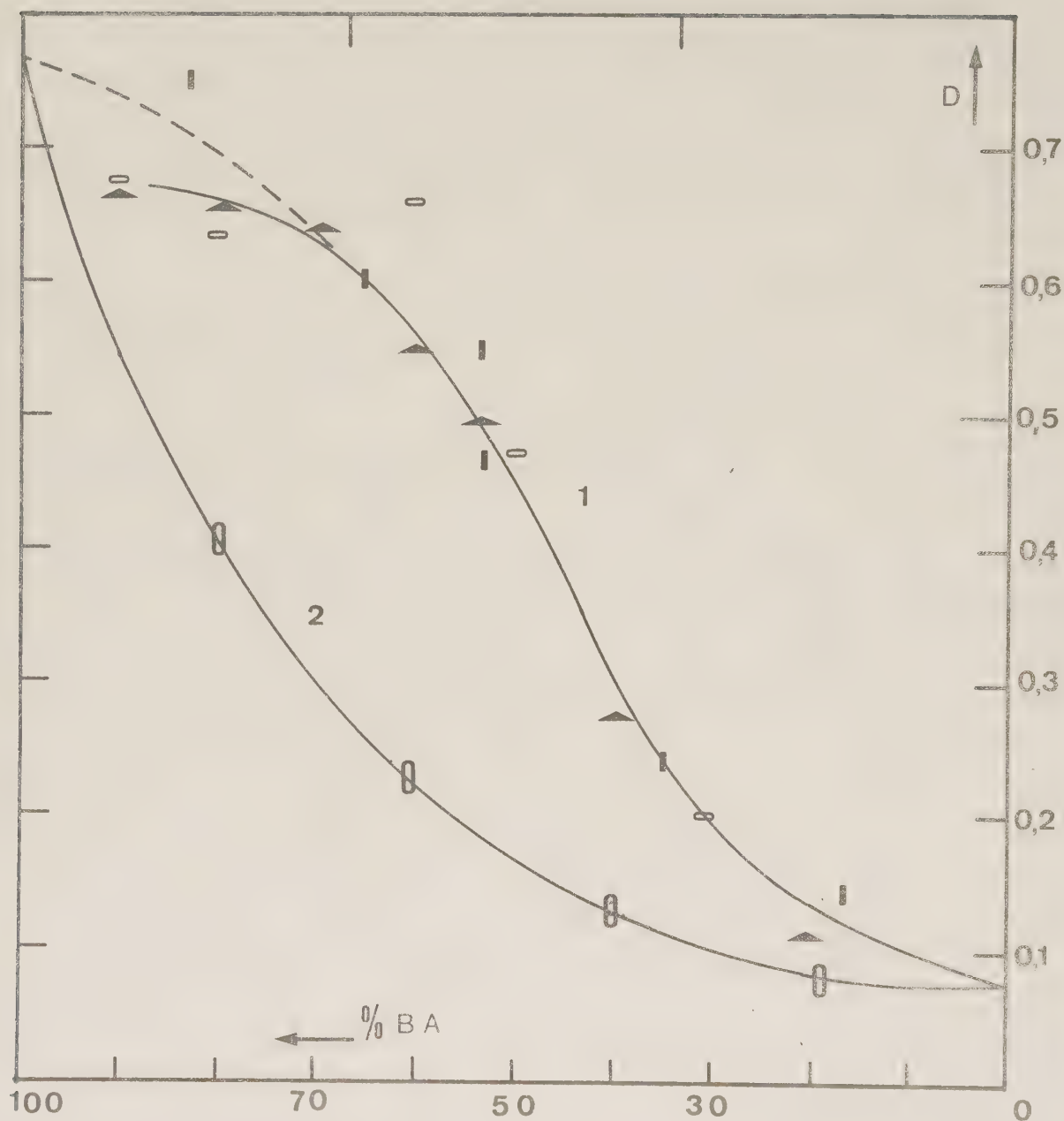


FIGURE : VII.3.

COURBE 1: Points expérimentaux; $\blacktriangle$ 15 minutes, $\circ$ 30 minutes, $\square$ 60 minutes.

COURBE 2: Tracé théorique de la courbe des partages du CoII en absence de Synergisme, avec la valeur $K_{BA} = 3.10^3$.

Nous n'avons pas voulu exploiter totalement ce système BA-TPPO à cause de son impossibilité d'étude dans le domaine 80-100% en BA, mais nous pouvons conclure à la présence d'un synergisme assez net en retenant les valeurs :

$$\begin{aligned} K' &= 3.10^3 \\ K_{11} &= 5.5.10^2 \\ K_{12} &\geq 6.5.10^5 \end{aligned}$$

Parmi nos déterminations signalons également que la constante K' a été calculée séparément par extraction de Co II par la BA seule et avait donné les valeurs suivantes :

Durée	15 min.	$K' = 1400$
	30 min.	$K' = 3000$
	60 min.	$K' = 6000$

Il est donc manifeste qu'en absence de TPPO, la stabilité n'est pas atteinte et la dégradation des phases doit concurrencer constamment l'extraction et déplacer l'équilibre.

III.2 - Etude des couples TPPO-4PPy et TPPO-43PPP.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux deux couples formés par mélange d'organophosphoré et organoaminé neutres. Les agents 4PPy et 43PPP ont déjà été testé dans notre système vis à vis du Co II (95-96). Les constantes des complexes extraits ont été trouvées assez comparables en grandeur à celle obtenue avec la TPPO. Nous les avons nous-mêmes recalculées dans nos conditions d'étude, obtenant des résultats sensiblement identiques à ceux obtenus (95-96).

$$K_{4PPy} = 315 \pm 15$$

$$K_{43PPP} = 1000 \pm 50$$

III.2.1. Etude du couple TPPO- 4PPy

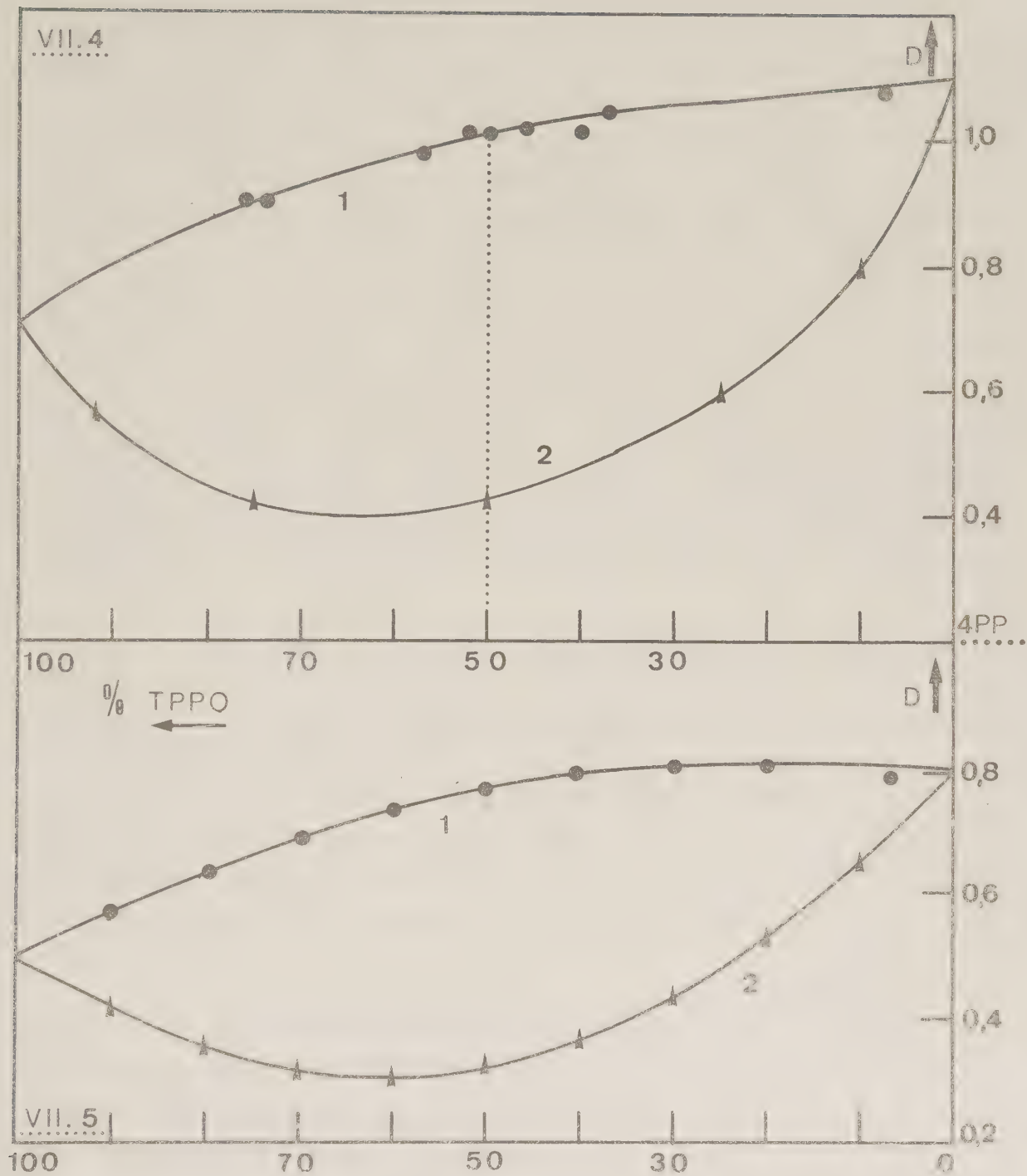
Nous avons opéré à des concentrations de $10^{-4}M$ en Cobalt par radiochimie avec le traceur ^{60}Co et de $10^{-3}M$ pour l'isotope stable ^{59}Co . Nous avons observé que le couple TPPO-4PPy ne permet pas d'opérer en dessous de $10^{-5}M$ en métal car il apparaît une pellicule à l'interface des deux liquides où se retrouve toute l'activité. Nous ne pouvons expliquer un tel phénomène qui ne se produit plus au dessus de $5.10^{-5}M$. C'est la raison pour laquelle nous opérons à $10^{-4}M$ pour les mesures radiochimiques.

III.2.1.1. Etude du couple TPPO-4PPy pour $[Co]=10^{-4}M$

Nous avons fixé la concentration totale en agent complexant à $5.10^{-2}M$ ce qui permet de supposer $L_T=L_1$ étant donné que l'erreur commise est alors inférieure aux autres causes d'erreur. La figure VII.4. donne la courbe expérimentale(1) et la courbe théorique (2) calculée du cas où le synergisme serait absent.

Le tableau suivant donne pour variant de 0 à 1 les valeurs de D_{exp} , D_0 , $D - D_0$ et $(D - D_0)(\alpha(1-\alpha))^{-1}$

α	D_{exp}	D_0	$D - D_0$	$\alpha(1-\alpha)$	$\frac{D - D_0}{\alpha(1-\alpha)}$
0,9	0,570	0,413	0,157	0,09	1,745
0,8	0,630	0,352	0,278	0,16	1,710
0,7	0,685	0,316	0,369	0,21	1,750
0,6	0,730	0,307	0,423	0,24	1,765
0,5	0,760	0,322	0,438	0,25	1,755
0,4	0,785	0,364	0,421	0,24	1,750
0,3	0,795	0,433	0,362	0,21	1,725
0,2	0,800	0,526	0,274	0,16	1,710
0,1	0,785	0,645	0,140	0,09	1,56



FIGURES : VII.4. ET VII.5.

Les courbes (2) représentent dans les deux cas les tracés théoriques.
 La courbe 1 de VII.4, est effectuée avec $(Co)=10^{-4}$ et $L_T=5.10^{-2}$
 La courbe 1 de VII.5, est effectuée avec $(Co)=10^{-3}$ et $L_T=6,6.10^{-2}$

Nous constatons que $(D-D_0)(\alpha(1-\alpha))^{-1}$ est constant, si nous exceptons la valeur obtenue pour $\alpha = 0,1$. Or nous rappelons que :

$$\frac{D - D_0}{\alpha(1-\alpha)} = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{p=1}^{\infty} K_{m,p} \cdot L_T^{m+p} \cdot \alpha^{m-1} (1-\alpha)^{p-1}$$

Il est clair que nous devons avoir $m=1$ et $p=1$, c'est à dire que tous les $K_{m,p}$ sont nuls sauf $K_{1,1}$.

En admettant pour valeur moyenne de $(D-D_0)(\alpha(1-\alpha))^{-1}$ la valeur $1,75 \pm 0,05$ nous obtenons :

$$K_{1,1} = 700 \pm 20$$

Mais l'évaluation de l'erreur sur une telle valeur est particulièrement délicate, car D est lui-même connu à 5% par exemple. De fait nous admettrons.

$$K_{1,1} = 700 \pm 50$$

III.2.1.2 - Etude de TPPO-4PPy pour $[\text{Co}]_1 = 10^{-3} \text{ M}$.

Compte tenu des essais précédents nous devions à priori retrouver la même valeur de $K_{1,1}$ pour des concentrations supérieures. Nous avons opéré à 10^{-3} mole/litre en cobalt initial dans la phase minérale et avec $L_T = 6,6 \cdot 10^{-2}$ mole/litre dans l'OMD.

Nous avons effectué un plus grand nombre de déterminations dans le domaine 40%-60% en TPPO car nous savions que les calculs sont à effectuer sur une valeur donnée de D (nous avons choisi D pour $\alpha = 0,5$) et des pourcentages correspondants des deux agents présents. Nous avons appliqué la méthode décrite au paragraphe II.2.2 de la partie calcul.

Le tableau suivant donne un aperçu des résultats acquis. Nous avons admis que D était connu à 5% près.

D	U^2	f	g	$K_{11} = \frac{g}{f} \sqrt{K \cdot K'}$
0,990	3,305	0,590	1,715	730
0,995	3,495	0,620	1,875	760
1,01	3,680	0,650	2,030	785

Nous avons alors admis :

$$K_{11} = 760 \pm 30$$

Cette valeur est un peu supérieure aux valeurs obtenues précédemment mais le recouvrement de celles-ci par les domaines d'erreur est acceptable. La figure VII.5 donne la courbe expérimentale (1) et la courbe théorique (2) établie en absence de synergisme.

III.2.2 - Etude du couple TPPD-43PPP

D'une façon analogue au cas précédent nous avons fixé (L_T) égal à $4 \cdot 10^{-2}$ mole/l dans l'OMD et en phase minérale (Co^{2+})₁ = 10^{-4} mole/l. En dessous de 10^{-5} mole/l, nous notons des irrégularités dues au même phénomène sans doute que pour TPPD-4PPy, à savoir une séparation peu nette des phases et des résultats sans relation avec l'activité initiale

La figure VII.6 donne la courbe expérimentale : 1 et la courbe théorique obtenue sans synergisme : 2. Nous constatons sur 1 un point d'inflexion qui nous permet de penser que le polynôme en α est de degré supérieur à 2, et par conséquent laisse prévoir des constantes K_{mp} autres que K_{11} . De plus nous orientons nos calculs vers les formes $K_{1,p}$ car l'allure de la courbe montre qu'elles seront prépondérantes.

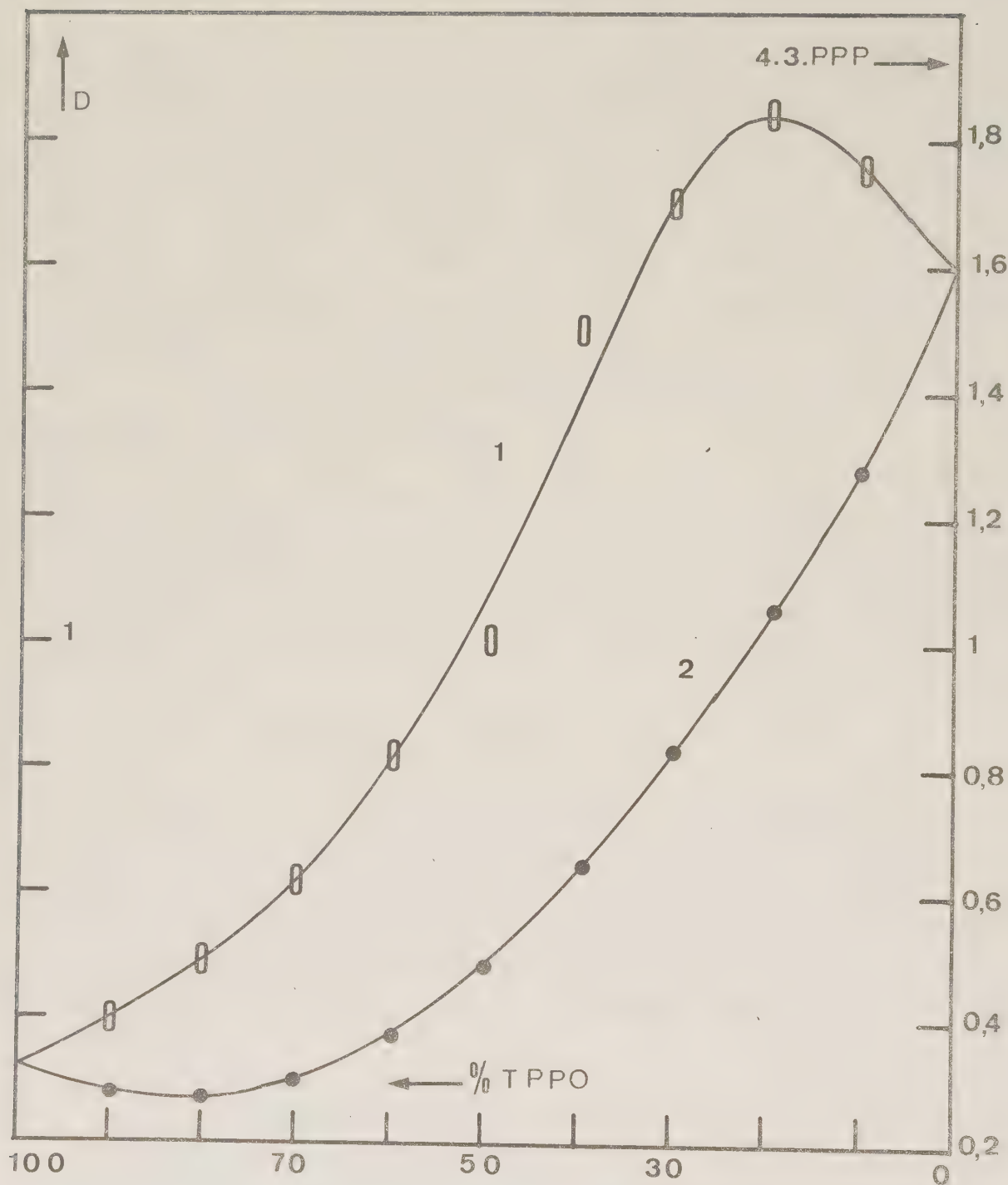


FIGURE : VII.6.

COURBE:1 - Points expérimentaux.

COURBE:2 -Tracé théorique en absence de Synergisme

Couple : TPP0-43PPP.

$$[Co]=10^{-4}M$$

$$[L_T]=4.10^{-2}M$$

Le tableau suivant résume les calculs effectués.

α	D_{EXP}	D_0	$D - D_0$	A	B	C	E
0,9	0,40	0,275	0,125	0,139	1,25	1,39	1,19
0,8	0,49	0,270	0,220	0,275	1,10	1,37	0,875
0,7	0,62	0,301	0,319	0,456	1,06	1,52	1,06
0,6	0,62	0,371	0,440	0,747	1,12	1,87	1,70
0,5	1,10	0,480	0,620	1,24	1,24	2,48	2,56
0,4	1,50	0,627	0,873	2,18	1,45	3,64	4,06
0,3	1,88	0,814	1,066	3,55	1,84	5,06	5,5
0,2	1,84	1,038	0,802	4,01	1,53	5,02	4,8
0,1	1,75	1,268	0,512	5,12	0,815	5,70	4,43

Nous posons , pour simplifier le tableau :

$$A = \frac{D - D_0}{\alpha} \quad B = \frac{D - D_0}{1 - \alpha} \quad C = \frac{D - D_0}{\alpha(1 - \alpha)} \quad \text{et} \quad E = \frac{D - D_0}{\alpha(1 - \alpha)} - K_{11} \frac{1}{1 - \alpha}$$

Les extrapolations pour $\alpha \rightarrow 0$ ou $1 - \alpha \rightarrow 0$ des quantités

$$\frac{D - D_0}{\alpha} \quad \frac{D - D_0}{1 - \alpha} \quad \frac{D - D_0}{\alpha(1 - \alpha)} \quad \text{conduisent aux valeurs}$$

de $K_{1,1}L^2$, $K_{1,2}L^3$ et $K_{1,3}L^4$.

Nous avons obtenu :

$$\begin{aligned} K_{1,1}L^2 &= 1,2 \pm 0,1 & K_{11} &= 7500 \pm 600 \\ K_{1,2}L^3 &= 0,5 & K_{12} &= 7800 \\ K_{1,3}L^4 &= 5,7 \pm 0,5 & K_{13} &= 2,2 \pm 0,2 \cdot 10^6 \end{aligned}$$

La remarque que nous pouvons faire est que K_{12} est très faible. Nous avons alors tracé à nouveau la courbe $D = f(\alpha)$ pour les valeurs suivantes (figure VII.7) :

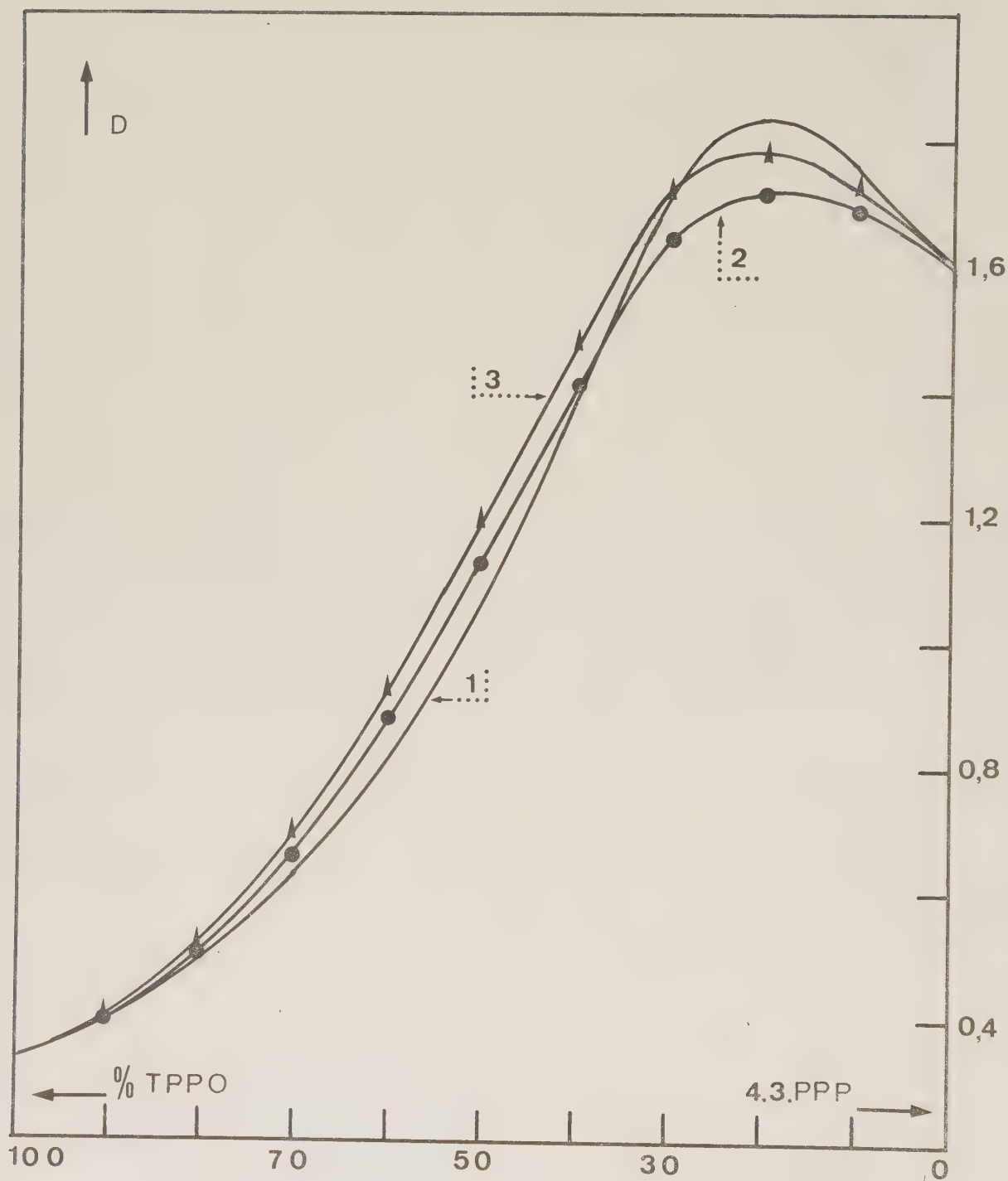


FIGURE : VII.7.

COURBE 1 : Points expérimentaux.

COURBE 2 : Tracé théorique si $K_{11}=7500$, $K_{12}=0$, $K_{13}=2,2 \cdot 10^6$

COURBE 3 : Tracé théorique si $K_{11}=7500$, $K_{12}=7800$, $K_{13}=2,2 \cdot 10^6$

courbe 3	:	$K_{11} = 7500$	$K_{12} = 0$	$K_{13} = 2,2 \cdot 10^6$
courbe 4	:	$K_{11} = 7500$	$K_{12} = 7800$	$K_{13} = 2,2 \cdot 10^6$

Il est aisé de remarquer que l'influence du facteur $K_{12} \propto (1-\alpha)^2 L^3$ est très faible, ce qui explique la difficulté que nous avons eue pour le déterminer. Par contre la superposition de ces courbes avec la courbe 1 rend légitime l'hypothèse de départ, à savoir que les complexes du type $K_{m,1}$ ou $K_{m,2}$, $m > 1$ sont sans doute absents.

L'étude qualitative d'une courbe de synergisme n'est donc pas inutile car elle est très révélatrice des formes présentes.

III.3 - Etude des couples TPAO-4PPy et TPAO-43PPP

La TPPO étant un agent extractant moyen nous avons voulu tester le comportement d'un agent fort tel que la TPAO. Nous rappelons que la constante d'extraction du Cobalt II par la TPAO est à 10^{-4} M :

$$K_{TPAO} = 5 \cdot 10^5$$

Les courbes expérimentales obtenues ont montré que le phénomène de synergisme n'avait pas lieu, ou du moins qu'il était trop faible pour être mesuré.

Nous avons établi la courbe théorique sans synergisme (1) dont l'expression est :

$$D_0 = [5 \cdot 10^5 \alpha^2 + K(1-\alpha)^2] (L_1)^2$$

K représente ici la constante d'extraction de Co avec la 4PPy ou la 43PPP. Or la valeur de K est dans les deux cas négligeable devant $K_{TPAO} = 5 \cdot 10^5$.

D'autre part nous avons opéré avec $(C_o)_i = 4.10^{-4}$ Mole/l et $(L_T) = 5.10^{-3}$ mole/l. Comme D est grand nous avons écrit que $(L_1) = (L_T) - 2 (C_o)$ avec une approximation très satisfaisante. Dans ces conditions les valeurs de D_o sont :

α	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1
D_o	7,15	5,65	4,3	3,16	2,20	1,40	0,80	0,35	0,09

Les points expérimentaux des couples TPAO-4PPy et TPAO-43PPPy figurent sur la courbe VII 8. Nous constatons l'accord entre les valeurs de D et celle de D_o . Nous concluons à l'absence de synergisme. Nous pensons que ceci est dû au fait que la constante d'extraction de la TPAO est trop forte vis à vis de celles de la 4PPy ou de la 43PPPy, si bien que seul le complexe le plus stable se forme. Les agents azotés sont alors inaptes à remplacer dans la sphère de coordination une molécule de TPAO. D'autre part la TPAO doit être liée d'assez près au Cobalt, ce qui interdit aussi toute formation de complexe supérieur à cause de l'encombrement stérique qui en résulte.

III.4 - Etude du couple HMPT-TPPO

L'héxaméthylphosphorotriamide, HMPT, est un agent complexant du Cobalt II qui s'est révélé supérieur à la TPPO. Sa constante d'extraction a été trouvée (97-98)

$$K_{HMPT} = 2,8.10^3$$

en solution peu diluées ($10^{-2}M$) et nous avons vérifié à $10^{-5}M$ la validité de cette valeur.

Nous avons opéré à deux concentrations initiales en Co^{II} différentes : $1,7.10^{-3}M$ et $4.10^{-4}M$. Dans le premier cas nous avons utilisé $(L_T) = 4.10^{-2} M/1.OMD$ et nous avons suivi D par dosages spectrocolumétriques, dans le

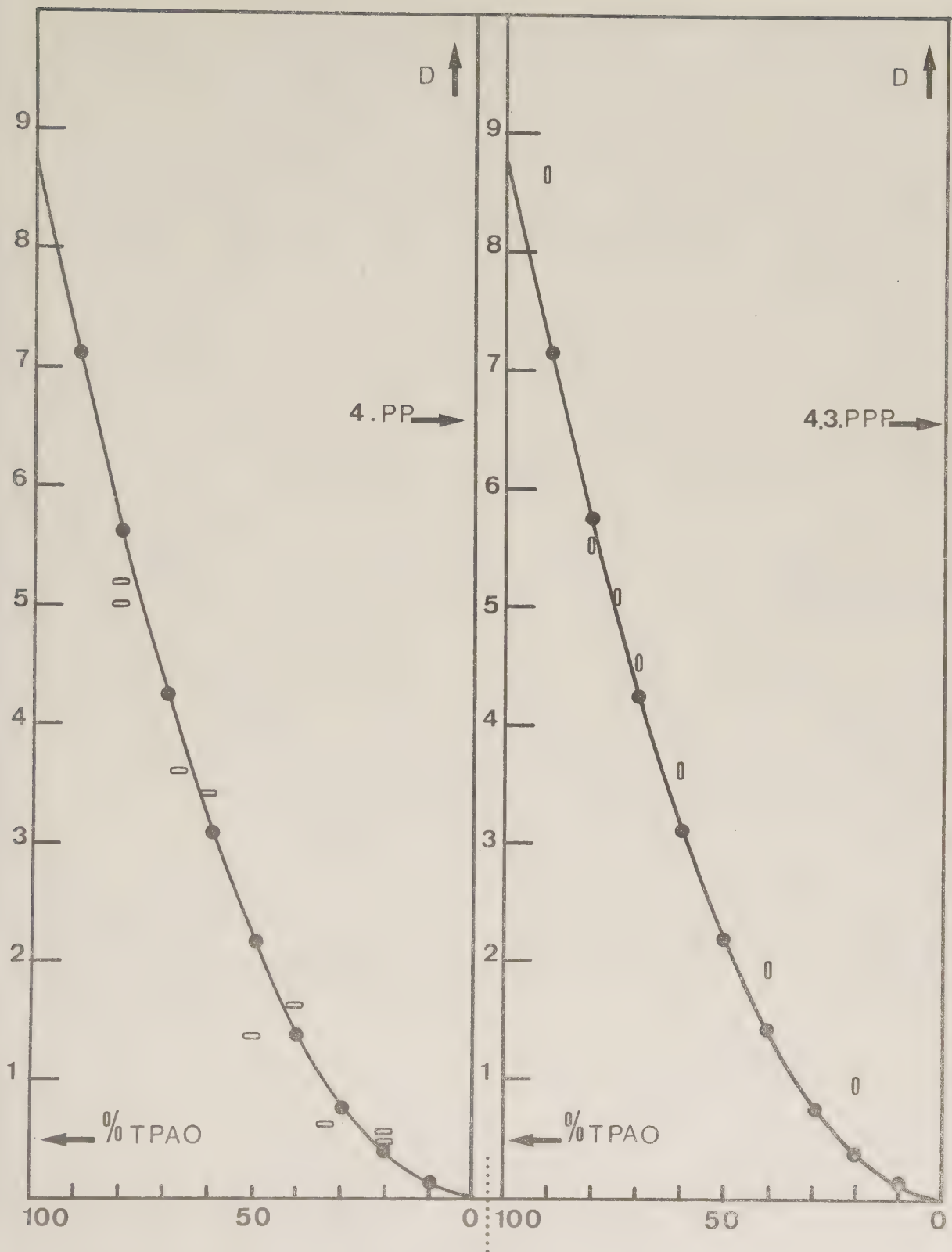


FIGURE : VII.8.

Recherche du phénomène de Synergisme avec les couples: TPAO-4PP
et TPAO-43PPP.

second cas (L_T) = 5.10^{-2} M/1.0MD et les dosages ont été effectué par radiochimie avec le traceur ^{60}Co .

Les deux courbes obtenues 1,2, figure VII.9 illustrent les résultats expérimentaux. Les courbes 3 et 4 sont les tracés théoriques de D_o en absence de synergisme.

Nous constatons que le maximum est très décalé du côté des pourcentages élevés en HMPT. Nous pouvons à nouveau qualitativement énoncer que seules les constantes K_{1p} seront prépondérantes. Néanmoins nous avons chercher à le prouver sans ambiguïté possible.

III.4.1 - Etude du coefficient de distribution à L_T variable.

Nous proposons ici une étude du synergisme du couple HMPT-TPPO lorsque L_T est variable. Pour ce faire nous fixons la concentration initiale en TPPO en phase organique et la seule variable sera la concentration en HMPT.

Deux séries sont effectuées de telles façon que $(\text{Co})_{\text{min}}$ soit négligeable et que la proportion d'agent complexé soit très faible (pour être tenue comme négligeable).

Le tableau suivant fournit les résultats expérimentaux :

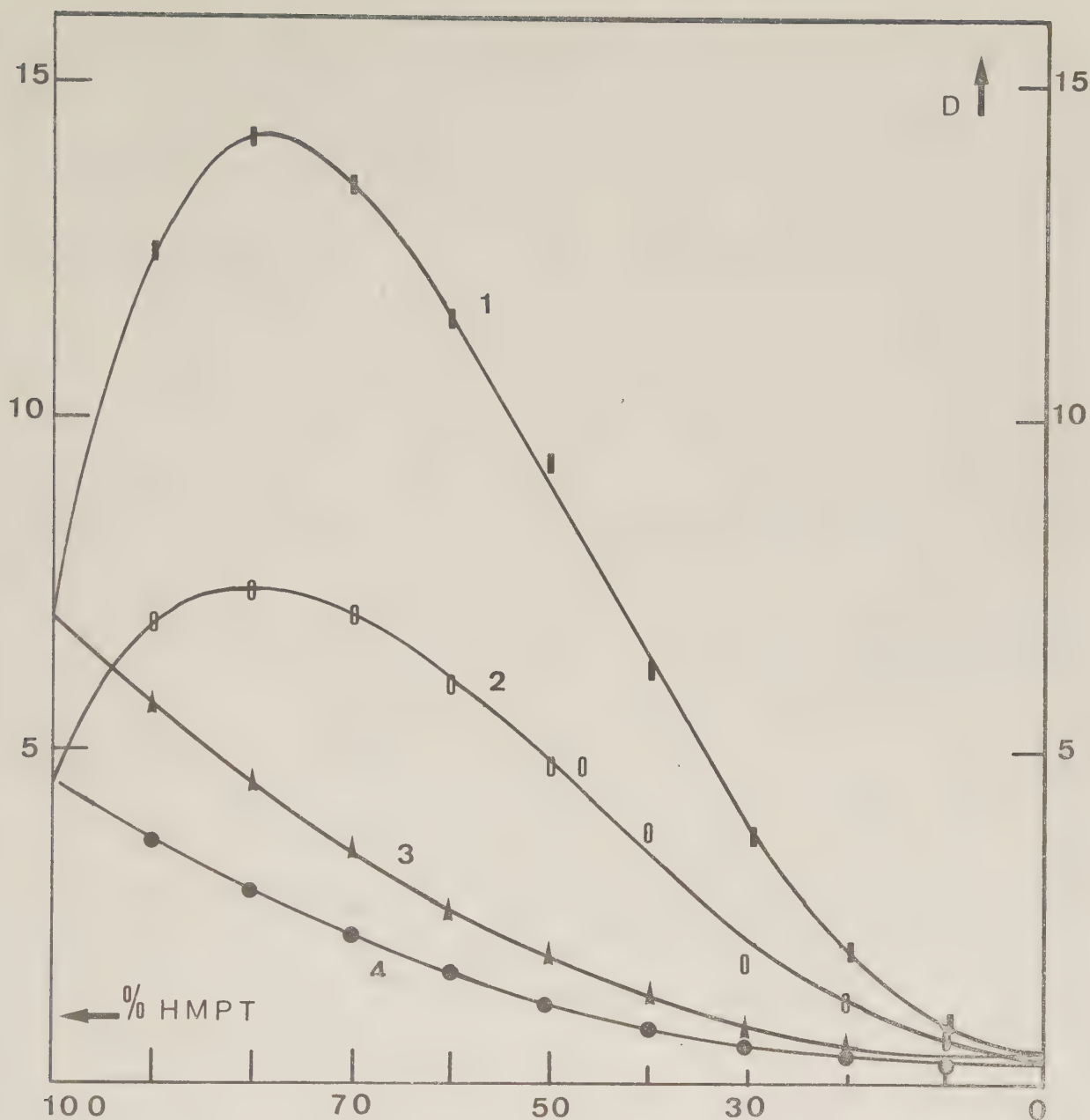


FIGURE : VII.9.

COURBE 1 . Tracé expérimental pour $(L_T)_{org} = 5 \cdot 10^{-2} M$
 COURBE 2 . Tracé expérimental pour $(L_T)_{org} = 4 \cdot 10^{-2} M$
 COURBE 3 . Tracé théorique pour $(L_T)_{org} = 5 \cdot 10^{-2} M$
 COURBE 4 . Tracé théorique pour $(L_T)_{org} = 4 \cdot 10^{-2} M$

Série 1 (TPPO) = 0,0404 M		Série 2 (TPPO) = 0,0202 M	
(HMPT)	D _{exp.}	(HMPT)	D _{exp.}
0,0048	0,826	0,00739	0,690
0,01036	2,36	0,01485	2,40
0,01436	4,16	0,0229	5,98
0,0189	7,27	0,0293	11,03
0,0270	16,18	0,0377	19,98
0,0299	20	0,0441	30,28

Nous rappelons que si nous posons $L = (TPPO)$ et $L' = (HMPT)$ nous avons :

$$D = KL^2 + K'L'^2 + \sum_{m=1}^m \sum_{p=1}^p K_{m,p} \cdot L^m \cdot L'^p$$

ou

$$D - KL^2 = K'L'^2 + \sum_{m=1}^m \sum_{p=1}^p K_{m,p} \cdot L^m \cdot L'^p$$

Le facteur KL^2 est constant dans chacune des deux séries.
Nous traiterons donc successivement :

$$\frac{D - KL^2}{L'} = \sum_{m=1}^m K_{m1} L^m + K' L' + \sum_{m=1}^m \sum_{p=2}^p K_{mp} L^m L'^p \quad (a)$$

qui fournit pour limite $\sum_{m=1}^m K_{m,1} \cdot L^m$, puis :

$$\frac{1}{L'} \left[\frac{D - KL^2}{L'} - \sum_{m=1}^m K_{m1} L^m \right] = K' + \sum_{m=1}^m K_{m2} L^m + \sum_{m=1}^m \sum_{p=3}^p K_{m,p} L^m \cdot L'^p \quad (b)$$

dont la limite sera $K' + \sum_{m=1}^m K_{m,2} \cdot L^m \dots$

Dans les deux séries d'essais nous avons assimilé $\frac{D - KL^2}{L'}$ à un arc de parabole de façon à tenir compte des termes d'ordre supérieurs qui ne sont pas forcément négligeables

lorsque L' tend vers zéro. Il nous était difficile en effet d'opérer avec L' très petit, auquel cas les valeurs de D elles même faibles n'auraient pas permis une bonne exploitation des résultats expérimentaux.

Dans ces conditions les calculs donnent les limites suivantes :

$$\text{série 1} \quad : \quad \lim_{L' \rightarrow 0} \frac{D - KL^2}{L'} \quad \text{si } L' \rightarrow 0 = 53,5$$

$$\text{série 2} \quad : \quad \lim_{L' \rightarrow 0} \frac{D - KL^2}{L'} \quad \text{si } L' \rightarrow 0 = 14,2$$

se souvenant que cette limite a pour valeur $\sum_{m=1}^m K_{m1} L^m$ nous avons pu déterminer les deux premières constantes $K_{1.1}$ et $K_{2.1}$.

$$K_{1.1} = 86$$

$$K_{2.1} = 3,06.10^4$$

Reportant ces valeurs dans b nous abordons le calcul des constantes ayant $p > 1$.

Nous adopterons pour le tableau des résultats des deux séries les notations suivantes, en relation avec les expressions (a) et (b) précédemment citées :

$$a = \frac{D - KL^2}{L'} \quad \text{et} \quad \lim a = \sum_{m=1}^m K_{m1} L^m$$

$$\text{puis} \quad b = \frac{1}{L}, (a - \lim a) \quad \text{et} \quad \lim b = K' + \sum_{m=1}^m K_{m.2} L^m$$

$$\text{et} \quad c = \frac{1}{L}, (b - \lim b).$$

TABLEAU HMPT-TPPO.

Série 1				Série 2			
(HMPT)	a	b	c	(HMPT)	a	b	c
0,0048	103,6	10400	-	0,00739	83	9350	-
0,01036	196	13800	241 000	0,01485	156	9560	199 000
0,01436	267	14300	278 000	0,0229	258	10650	177 000
0,0189	367	16500	328 000	0,0293	374	12300	195 000
0,0270	586	19700	348 000	0,0377	527	13640	186 000
0,0299	659	20200	331 000	0,0441	685	15200	195 000

Nous avons vu que les valeurs limites de a étaient de 53,5 (série 1) et de 14,2 (série 2) et permettaient les calculs de K_{11} et $K_{2,1}$.

Pour b les limites sont 10300 (série 1) et 6600 (série 2).

Enfin pour c, les valeurs obtenues semblent constantes quelles que soient les valeurs de (HMPT).

Le graphique montrant b en fonction des valeurs de (HMPT) fournit deux droites (figure VII.10). Leurs pentes doivent correspondre aux valeurs de c. Nous obtenons :

$$\text{série 1} : p_1 = 333000 \qquad \text{série 2} : p_2 = 195000$$

Ces valeurs de p_1 et p_2 sont concordantes avec les valeurs de c du tableau précédent si bien que nous les adopterons pour les calculs.

A partir des valeurs de $\lim b$ nous obtenons avec $K' = 2800$:

$$\text{série 1} : \sum_1^m K_{m,2} \cdot L^m = 7500$$

$$\text{série 2} : \sum_1^m K_{m,2} L^m = 3600$$

Compte tenu des valeurs de L initiales nous constatons que m est unique et égal à 1. La valeur de $K_{1,2}$ est selon les deux séries :

$$\text{série 1} : K_{1,2} = 1,85.10^5$$

$$\text{série 2} : K_{1,2} = 1,88.10^5$$

Sachant que $c = \sum_1^m K_{m,3} L^m$ nous voyons aussi que m est à nouveau unique et égal à 1. Soit :

$$\text{série 1} : K_{1,3} = 8,25.10^6$$

$$\text{série 2} : K_{1,3} = 9,66.10^6$$

L'évaluation de l'erreur commise sur les limites donc sur les constantes n'est pas simple. Cependant 5% semble acceptable si bien que nous pouvons résumer les résultats obtenus par le tableau suivant :

L	K_{11}	K_{12}	$K_{1,3}$	$K_{2,1}$
0,0404	86	$1,85.10^5$	$8,25.10^6$	$3,06.10^4$
0,0202	86	$1,88.10^5$	$9,66.10^6$	$3,06.10^4$
Valeur Adoptée	86 ± 5	$1,9 \pm 0,1.10^5$	9 ± 1.10^6	$3 \pm 0,1.10^4$

La vérification des courbes expérimentales s'imposait à nous pour légitimer les calculs effectués et l'erreur relative adoptée. Nous avons utilisé les valeurs moyennes des constantes précédentes et vérifié l'équation (6) pour α variant de 0 à 1.

Nous nous sommes aperçus que la valeur de $K_{1,3}$ était un peu faible et nous l'avons réajustée à 10^7 pour le tableau 1 et à $1,05 \cdot 10^7$ pour le tableau 2.

Nous avons aussi, pour ces tableaux, adopté les notations suivantes à seule fin de simplifier leur présentation.

$$A = K_{11} \cdot \alpha(1-\alpha)L_T^2$$

$$B = K_{12} \cdot \alpha(1-\alpha)^2 \cdot L_T^3$$

$$C = K_{13} \cdot \alpha(1-\alpha)^3 \cdot L_T^4$$

$$E = K_{21} \cdot \alpha^2(1-\alpha) \cdot L_T^3$$

TABLEAU 1

$$(L_T) = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mole/l OMD}$$

α	D_0	A	B	C	E	$D_{\text{calc.}}$	$D_{\text{exp.}}$
0,9	0,304	0,0124	0,110	0,024	0,159	0,609	0,80
0,8	0,384	0,0220	0,390	0,171	0,251	1,220	1,25
0,7	0,554	0,0289	0,769	0,671	0,288	2,311	1,85
0,6	0,831	0,0330	1,070	1,035	0,282	3,251	3,80
0,5	1,200	0,0334	1,525	1,680	0,245	4,584	4,80
0,4	1,670	0,0330	1,750	2,320	0,188	5,961	6,00
0,3	2,220	0,0289	1,793	2,770	0,123	6,961	7,10
0,2	2,880	0,0220	1,560	2,75	0,063	7,275	7,40
0,1	3,630	0,0124	0,988	1,96	0,0177	6,613	7,00

TABLEAU : 2 .
 $(L_T) = 5.10^{-2} \text{ mole.l}^{-1} \text{ OMD.}$

α	D_o	A	B	C	E	D_{calc}	D_{exp}
0,9	0,475	0,0194	0,238	0,0563	0,309	0,798	0,90
0,8	0,600	0,0344	0,761	0,400	0,498	0,	2,00
0,7	0,850	0,0452	1,500	1,190	0,561	4,146	3,60
0,6	1,300	0,0516	2,280	2,400	0,550	6,582	5,50
0,5	1,875	0,0538	2,980	3,970	0,477	9,356	9,25
0,4	2,610	0,0516	3,420	5,400	0,366	11,848	11,50
0,3	3,480	0,0452	3,500	6,450	0,240	13,715	13,50
0,2	4,500	0,0344	3,040	6,400	0,122	14,096	14,20
0,1	5,660	0,0194	1,930	4,550	0,034	12,194	12,50

Les courbes 1 et 2 de la figure VII.10. et les courbes 1 et 2 de la figure VII.11. traduisent la confrontation des valeurs de D_{calc} et D_{exp} . Nous remarquons le bon accord entre ces valeurs, le maximum étant situé à la même place, c'est à dire pour le même rapport $(HMPT).(TPPO)^{-1}$.

Finalement , compte tenu des valeurs fournies par calcul et de celles obtenues par la voie expérimentale nous adopterons:

COMPLEXE	CONSTANTE
$Co(NO_3)_2(HMPT)(TPPO)$	86 ± 5
$Co(NO_3)_2(HMPT)_2(TPPO)$	$1,9 \pm 0,1.10^5$
$Co(NO_3)_2(HMPT)_3(TPPO)$	10 ± 1.10^6
$Co(NO_3)_2(HMPT)(TPPO)_2$	$3 \pm 0,1.10^4$

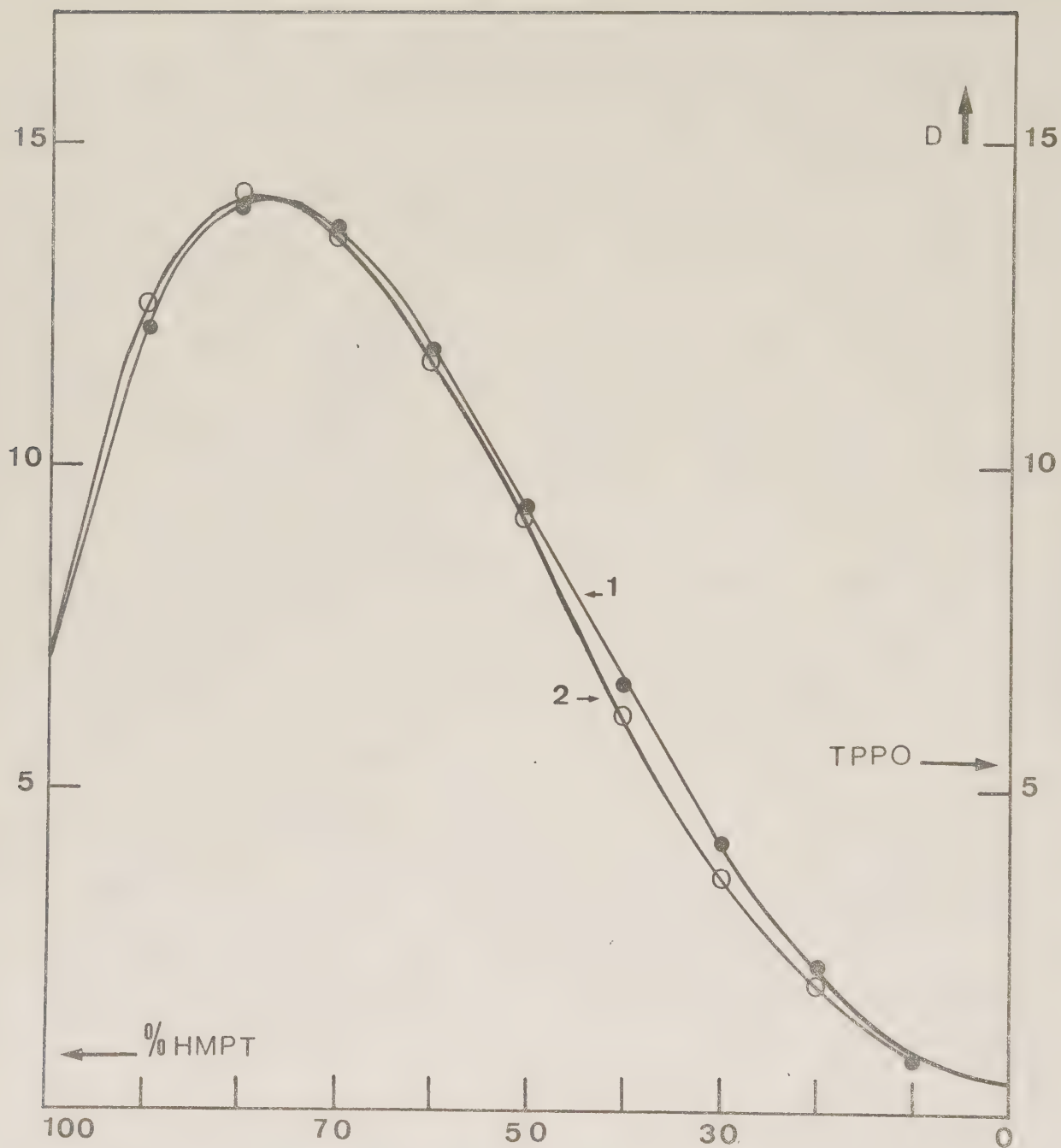


FIGURE ;VII.10.

COURBE 1 , Tracé theorique.

COURBE 2 , Tracé de la variation expérimentale de D pour le couple HMPT-TPPO.

$$(L_T)_{org} = 5,10^{-2} M.$$

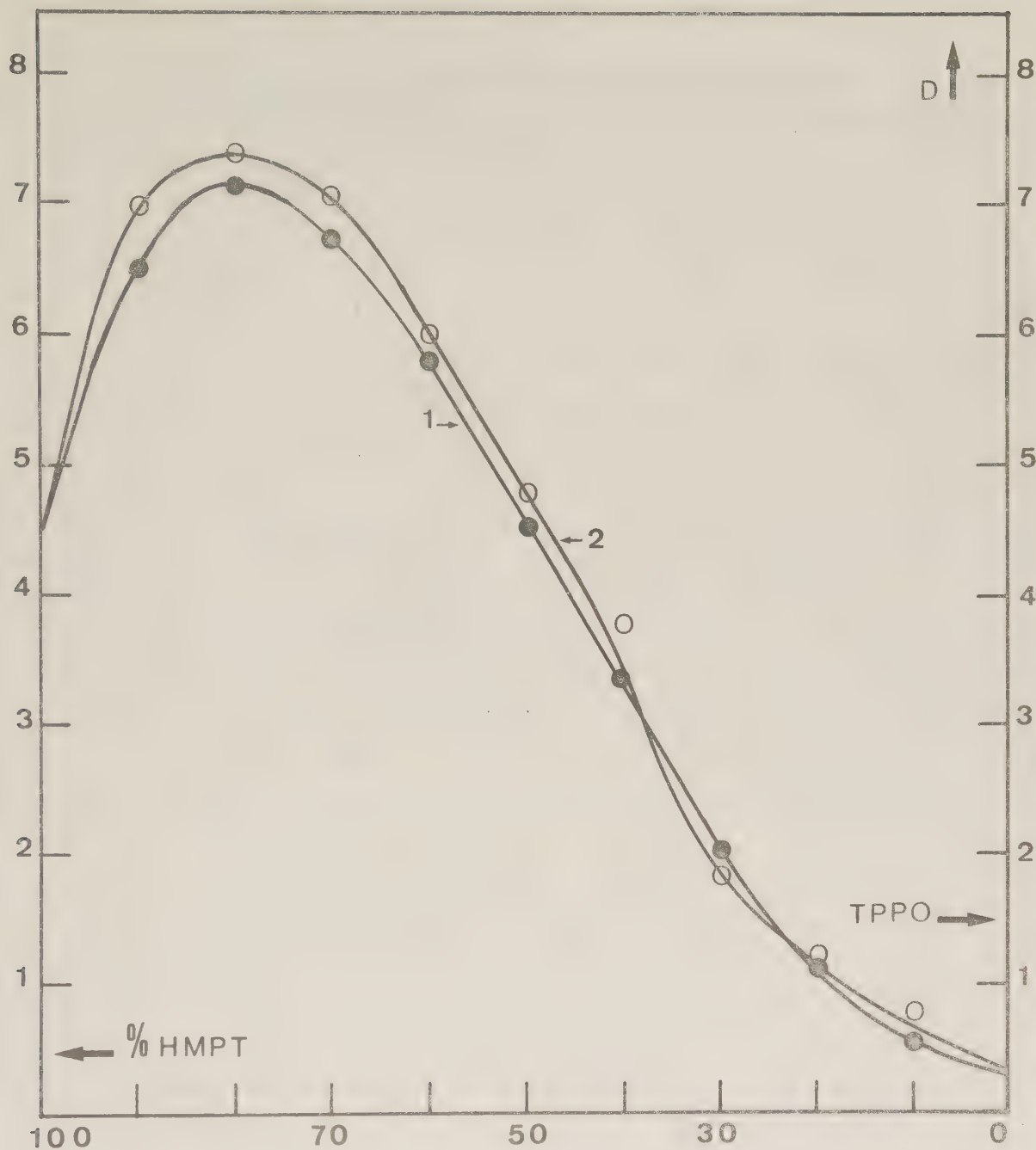


FIGURE : VII.11.

COURBE 1. Tracé théorique .

COURBE 2. Tracé expérimental.

 $(L_T)_{org} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ M.}$

IV - Conclusion sur le phénomène de synergisme
dans les systèmes sels fondus - polyphényles.

Le tableau suivant regroupe les résultats obtenus.

Couple	Synergisme	Formes extraites et constantes
TPPO-4PPy	oui	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{TPPO})(4\text{PPy})$ $K_{11} = 700 \pm 60$ $K_{11} = 760 \pm 30$
TPPO-43PPP	oui	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{TPPO})(43\text{PPP})$ $K_{11} = 7,5 \pm 0,6 \cdot 10^3$ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{TPPO})(43\text{PPP})_2$ $K_{12} \leq 7,8 \cdot 10^3$ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{TPPO})(43\text{PPP})_3$ $K_{13} = 2,2 \pm 0,2 \cdot 10^6$
TPAO-4PPy	non	
TPAO-43PPP	non	
HMPT-TPPO	oui	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{TPPO})(\text{HMPT})$ $K_{1.1} = 86 \pm 5$ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{TPPO})(\text{HMPT})_2$ $K_{1.2} = 1,9 \pm 0,1 \cdot 10^5$ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{TPPO})(\text{HMPT})_3$ $K_{1.3} = 10 \pm 1 \cdot 10^6$ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{TPPO})_2(\text{HMPT})$ $K_{2.1} = 3,0 \pm 0,1 \cdot 10^4$

Ainsi que nous l'avons signalé en introduction à ce chapitre, les études de synergisme ont jusqu'à présent été effectuées à température ordinaire entre phase aqueuse et un solvant organique classique.

Les conclusions auxquelles sont arrivés certains auteurs, IRVING en particulier, sont que le synergisme est favorisé lorsqu'un réactif HX peut neutraliser la charge de l'ion métallique, et que le solvant déplace l'eau résiduelle de coordination du complexe métallique neutre (9-10).

Nous ne pensons pas être avec notre système dans des conditions comparables. Nous savons que toute l'eau ne peut être retirée de l'eutectique $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ (25) et que d'autre part le sel $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ne peut être deshydraté sans décomposition. Par conséquent nous pouvons admettre que les complexes extraits dans les polyphényles contiennent encore des molécules d'eau. Il est alors logique d'imaginer que le mélange de deux agents ne se comportera pas comme chacun d'eux pris séparément.

C'est ainsi que les couples TPPO-43PPP et TPPO-HMPT ont révélé d'autres possibilités que le complexe mixte classique $\text{CoLL}'(\text{NO}_3)_2$.

Nous sommes donc amenés à penser que lors de l'extraction du Cobalt II nous trouvons à l'interface l'entité $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ qui lors de son passage en phase organique abandonne une ou plusieurs molécules d'eau à la phase minérale. Lorsque les agents sont utilisés seuls les complexes ne contiennent que deux molécules complexantes et la perte des molécules d'eau est limitée à deux. Par contre quand nous avons un mélange, la nature du solvant organique a changé et il y a compétition entre L et L'. Nous pouvons supposer que le complexe $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{LL}', n\text{H}_2\text{O}$ est responsable de l'obtention de complexes supérieurs. La présence de L et L' dans la sphère de coordination de M doit modifier les liaisons

des molécules d'eau en les rendant plus faibles et expliquerait qu'alors un agent se greffe à nouveau en excluant à nouveau une molécule d'eau.

La TPPD ayant un assez fort encombrement stérique le couple TPPD-43PPP révèle Co LL' et Co LL'₂, L' étant la 43PPP d'encombrement plus réduit et plus apte à remplacer une molécule d'eau.

Dans le cas de la TPPD et de l'HMPT nous trouvons en plus Co LL'₃ et Co L₂L'₂, mais la constante de ce dernier est faible ce qui correspond assez bien à l'encombrement de la TPPD. Par contre l'HMPT, qui est un agent fort ayant une liaison solide avec Co, peut s'éloigner sans rupture de Co et admettre une puis deux nouvelles molécules d'HMPT. La TPPD ne le pourrait pas car la liaison étant faible la rupture serait rapidement provoquée par l'éloignement. Le fait que la constante de MLL'₃ soit grande prouve que cet arrangement de quatre molécules est assez stable.

Mis à part le cas de l'HMPT nous n'avons pas trouvé de tels exemples pour le Cobalt II de composés complexes d'ordre supérieur à 2, et qui correspond à ce que nous obtenons quand nous synthétisons ceux-ci dans l'éthanol, l'acétone, ou l'éthanolique, ou bien dans une extraction simple à 160° C.

Nous pensons aussi que l'eutectique LiNO₃-KNO₃ ayant même à 160° C une forte avidité pour l'eau et la retenant bien, le processus selon lequel ce serait à l'interface que le cobalt perdrait une, deux, trois ou quatre molécules d'eau n'apparaît pas comme impossible. Co (NO₃)₂. nH₂O ne s'extrayant pas dans les polyphényles il faut admettre que lors du passage à l'interface la perte d'une molécule d'eau est provoquée par la première

molécule d'agent complexant, la seconde se greffe aussitôt après sur ce complexe intermédiaire de vie courte, propice à cette seconde fixation. Eventuellement le greffage des autres molécules complexantes s'effectue ensuite et les molécules d'eau éjectées retournent à l'eutectique. Ces équilibres postérieurs s'établissent donc plus lentement.

En définitive cette étude confirme la possibilité de synergisme dans notre système, provoquée par un mélange d'agents neutres dont les constantes d'extractions sont voisines et peu élevées. Ce sont les anions nitrates qui assurent la neutralité électrique du complexe, et non un réactif HX, et c'est le mélange des agents qui permet une meilleure expulsion de l'eau pour fixer plusieurs molécules d'agents complexants. L'aptitude au passage en phase organique est donc plus élevée puisque le caractère hydrophobe diminue, et la valeur de D observée est supérieure à celle calculée.

Ajoutons également qu'un tel comportement ne peut que confirmer la présence de molécules d'eau dans la sphère de coordination de Co II en solution dans les nitrates alcalins fondus.

Nous pouvons penser aussi qu'avec un seul agent le cobalt extrait entraîne avec lui en phase organique une partie de cette eau.

CONCLUSION

Nous venons d'exposer quelques unes des diverses possibilités d'étude de partage de cations métalliques dans le système $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ polyphényles à 160°C en utilisant des oxydes de phosphine et d'arsine - (oxyde de triphénylphosphine TPPO, oxyde de tri n-octylphosphine TOPO et oxyde de tri-phénylarsine TPAO).

Après avoir présenté les conditions opératoires qui se révèlent assez simples à mettre en oeuvre, nous avons montré que l'exploitation des résultats à l'aide de la seule méthode logarithmique n'est pas toujours très efficace bien qu'elle soit souvent proposée.

Nous n'avons pas craint d'en souligner l'inefficacité lors d'une multiplicité des formes extraites. Il nous a paru intéressant d'exposer d'autres méthodes qui avaient le souci majeur de n'avoir aucune hypothèse préconçue. Nous avons présenté "la méthode directe" comme avantageuse lorsque le complexe est unique et la constante moyennement élevée (10^5 pour 1-2 et 10^8 pour 1-3) et la "méthode des concentrations variables" qui fournit d'excellentes valeurs de n et p mais peut s'avérer délicate sur le calcul de $(L_1)_{\text{org}}$.

En fait nous avons souligné leur complémentarité, sans jamais les admettre parfaites mais toujours sûres. Une certitude est ressortie de l'ensemble de notre exposé et nous la soulignons, c'est l'évidente nécessité de plusieurs séries d'essais dans diverses conditions initiales autour d'un même élément. C'est à cette servitude seulement que nous avons dû nos conclusions sur la multiplicité des formes dans certains cas .

Nous avons établi que nos dérivés TPPO-TPAO et TOPO permettaient d'extraire des éléments de transition : Co II et Ni II, ainsi que des terres rares. L'application de nos méthodes de calcul a permis de faire une étude quantitative des équilibres correspondants. Nous avons pu ainsi comparer entre eux les éléments testés et les agents complexants organophosphorés et arséniés utilisés.

Nous avons aussi souligné la faiblesse de la TPPO dont les noyaux aromatiques affaiblissent nettement le caractère donneur de la liaison P (O) par rapport à la TOPO et montrer par contre la force de la liaison As (O). Parallèlement les terres rares étudiées ont permis de constater l'évolution des formes complexes mononucléaires de 1-3 vers 1-2 quand le rayon du cation diminue.

(Voir tableau page 234).

Nous avons ensuite au cinquième chapitre exposé une étude de séparation de terres rares en jouant sur les valeurs des constantes et les formes extraites qui a illustré et corroboré nos conclusions premières sur les ordres d'extraction en fonction de numéro atomique.

Nous avons montré au sixième chapitre que nous pouvions par étude de partage liquide-liquide atteindre dans notre système les valeurs des constantes de formation des complexes chlorés

avec le Cobalt II en solution à 160°C dans l'eutectique $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$. Les résultats obtenus ont permis de conclure à une supériorité de cette méthode sur celle de distribution liquide-solide (92) grâce à son domaine d'investigation nettement plus large en concentrations en ions chlorures.

Enfin nous avons pu aborder l'étude du phénomène de synergisme qui depuis 1958 a beaucoup préoccupé les équipes de chercheurs qui s'y sont intéressées.

Nous n'avons trouvé aucun exemple de ce phénomène dans des partages entre milieux de sels fondus et polyphényles.

L'originalité de notre système provient de ce que nous avons utilisé deux agents neutres, c'est-à-dire ne neutralisant pas la charge du cation métallique. Un seul exemple sur cette pratique peut être cité ici. Il s'agit des travaux de BLAIR et MICHAEL (109) relatifs à la TOPO et la TLA (Trilaurylamine) et les actinides, en extraction classique : phase aqueuse-solvant organique. Tous les autres travaux ont été relatifs aux systèmes dans lesquels un des agents neutralise la charge cationique et répond aux critères de IRVING (88).

Nous pensons avoir ainsi élargi le champ d'action du phénomène de synergisme qui de plus, dans notre cas, a révélé des formes complexes plausibles mais inattendues, et que seuls nos calculs généraux ont mis en évidence.

Nous demeurons conscients de n'avoir peut-être pas su tirer tous les enseignements et résultats que notre système était susceptible de fournir, mais nous avons la certitude d'avoir contribué modestement à sa connaissance.

TABLEAU RECAPITULATIF DES FORMES EXTRAITES
AU COURS DES ETUDES DES TERRES RARES.

Elément	TPPO	TPAO	TOPO
Pr	---	---	$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3\text{L}_3$
Nd	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3\text{L}_3$	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3\text{L}_3$	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3\text{L}_3$
Eu	---	---	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_2$ Peut-être: $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{L}_3$
Gd	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\text{L}_2$ et $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\text{L}_3$	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\text{L}_2$ Et $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\text{L}_3$	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\text{L}_2$ Et $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\text{L}_3$
Er	$\text{Er}(\text{NO}_3)_3\text{L}_2$	$\text{Er}(\text{NO}_3)_3\text{L}_2$	$\text{Er}(\text{NO}_3)_3\text{L}_2$
Yb	----	---	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3\text{L}_2$

Dans ce tableau L désigne successivement les agents complexants que nous avons utilisés.

Les trois terres rares : Pr, Eu, et Yb n'ont été testées qu'avec la TOPO, mais la similitude des comportements de Nd, Gd, et Er avec les trois agents : TPPO, TPAO et TOPO nous inclinent à penser que les formes extraites auraient été semblables.

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - D.M. GRUEN, S. FIELD, P. GRAF et R.L. Mc BETH, Proc. 2nd U.N. Intern. Conf. on the peaceful uses of atomic energy. Genève. Vol. 28, p 112, (1958)
- 2 - D. HERTZOG, Rapport CEA. R. 2628, (1964)
- 3 - N.M. ISAAC, P.R. FIELDS et D.M. GRUEN, J. Inorg. Nucl. Chem. 21, 152, (1961)
- 4 - Z. BORKOWSKA, M. MIELCARSKY et M. TAUBE, J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 359, (1964)
- 5 - M. ZANGEN et Y. MARCUS, Israel. J. Chem. 2, 49, (1964)
- 6 - Y. MARCUS, M. LIQUORNIK, L.F. FRIEDMAN et M. ZANGEN, 19th. IUPAC Congress Londres 1963. Israeli. A.E.C. Report. I.A. 864, (1963)
- 7 - H. FREISER, Critical Reviews in Analyt Chemistry, 1, issue 1, 47, (1970)
- 8 - Y. MARCUS, Proc. Intern. Conf. held at Gothenburg. Sweden. (1966), 555
- 9 - A.G. BERGMAN et K. NOGOEV, Zh. Neorg. Khim. 7, 351, (1962)
- 10 - I.I. BOKHAVIN. Zh. Obshchei. Khim. 19. 789. (1949)
- 11 - G. CHARLOT. B. TREMILLON. Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus. pp. 545-553. 5 (1963)
GAUTHIER-VILLARS éditeur, PARIS.
- 12 - G. LATISSE. B. TREMILLON. J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem. 17. 387. (1968)
- 13 - G. LATISSE. B. TREMILLON. J. Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem. 17. 371. (1968)
- 14 - A. ELUARD. B. TREMILLON. J. Electroanal. Chem. 13. 208. (1967)
- 15 - C.M. FONTANA. Ind. Eng. Chem. 44. 363. (1952)
- 16 - A. P. VITORIA. An. Soc. Espana. FIS. Quim. 27. 787. (1929)
- 17 - M.M. MARKOWITZ. J. Phys. Chem. 62. 827. (1958)
- 18 - M.M. MARKOWITZ. D.A. BORYTA. R.F. HARRIS. J. Phys. Chem. 65. 261. (1961)
- 19 - M. TAUBE. Z. BORKOWSKA. Nature. 192. 745. (1961)

- 20 - O. VITTORI, Thèse. LYON. n° 384, (1968)
- 21 - B.J. BROUGH et D.H. KERRIDGE, J. of Chem. and Eng data. 11, 2, 260, (1966)
- 22 - A.G. BERGMAN et K. NOGOEV, Zh. Prikl. Khim. 36 (8) 1680, (1963)
- 23 - W.D. HARKINS et G.L. CLARK, J. Amer. Chem. Soc. 37, 1828, (1915)
- 24 - D.M. GRUEN et R.L. Mc BETH, J. Phys. Chem. 63, 393, (1959)
- 25 - J.P. FRAME, E. RHODES, A.R. UBBELOHDE, Trans. Faraday. Soc. 57, 1075, (1961)
- 26 - G. CHARLOT, Les méthodes de la Chimie Analytique (MASSON. 1961)
- 27 - W.F. HARRIS et T.R. SWEET, Anal. Chem. 26, 1649 (1954)
- 28 - H.M. PUTSCHE et W.F. MALOLY, 19, 236, (1947)
- 29 - R. LUNDQUIST, G.E. MARKLE et D.F. BOLTZ, Anal. Chem. 27, 1731, (1955)
- 30 - H.Y. ALMOND, Anal. Chem. 25, 166, (1953)
- 31 - R.W. RINEHART, Anal. Chem. 26, 11, 1820, (1954)
- 32 - G.L. Mc PHERSON, Atomic. Absorption. Newsletter. 4, 186, (1965)
- 33 - K. KINSON et C.B. BLECHER, Anal. Chim. Acta, 30, 64, (1964)
- 34 - S. SPRAGUE et W. SLAVIN, Atomic. Absorption. Newsletter. 3, 160, (1964)
- 35 - H. MALISSA et E. SCHOEFFMANN, Mikrochim. Acta. 1, 187, (1955)
- 36 - R. PANNETIER, Vade. mecum du technicien. 1966. Imprimeur MAISONNEUVE. (57, Ste. RUFFINE)
- 37 - E. BANNISTER et F.A. COTTON, J. Chem. Soc. 2276, (1960)
- 38 - F.A. COTTON, D.M.L. GOODGAME et R.H. SODERBERG, Inorg. Chem. 2, 1162, (1963)
- 39 - K. ISSLEIB et B. MITSCHERLING, Z. Anorg. u. Allgem. Chem. 304, 73, (1960)
- 40 - E.W. NADIG et M. SMUTZ. US. Atomic. Energy. Commission. IS. 595, 108, (1963)
- 41 - H. SPECKER et A. KETRUP, Angew. Chem. Intern. Edit. 8, 853, (1969)
- 42 - H. BENT et C. FRENCH, J. Amer. Chem. Soc. 63, 568, (1941)
- 43 - J. PADOVA, M. PELEG et J. SORIANO, J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 1895, (1967)
- 44 - J.H. YOE et A.L. JONES, Virginia. J. Sci. 3, 277, (1943) et 3, 301, (1943)
- 45 - H. SPECKER, G. WERDING et G. SCHIEWE, Z. Analyst. Chem. 206, 161, (1964)

- 46 - E. ASMUS, U. HINZ, K. OHLS et W. RICHLI, Z. Analyst. Chem. 178, 104, (1960)
- 47 - O. VITTORI et M. PORTHAULT, Comptes Rendus Acad. Sc. 269, 967, (1969)
- 48 - E.W. NADIG et M. SMUTZ, US. Atomic. Energy. Comm. IS 595, 108 (1963)
- 49 - K.B. YATSIMIRSKII, Teor. Eksp. Khim. 3(5), 595, (1967)
- 50 - M.A. CAREY et C.V. BANKS, J. Inorg. Nucl. Chem. 31(2), 553 (1969)
- 51 - C.A. BLAKE, K.B. BROWN et C.F. COLEMAN, US. Atomic. Energy. Comm. ORNL, 1964, 106, (1955)
- 52 - K. ISSLEIB et G. BOHN, Z. anorg. allg. Chem. 301, 1188, (1959)
- 53 - F.A. COTTON et M.I. GOODGAME, J. Amer. Chem. Soc. 82, 5771, (1960)
- 54 - F.A. COTTON et M.I. GOODGAME, J. Amer. Chem. Soc. 82, 5774, (1960)
- 55 - R. STERN et L. SAJUS, Tetrahedron. lett. 60, 6313, (1968)
- 56 - X.L. CARNALL, D.M. GRUEN et R.L. Mc BETH, J. Phys. Chem. Ithaca. 66, 2159, (1965)
- 57 - D.R. COUSINS et F.A. HART, J. Inorg. nucl. Chem. 29, 1745, (1967)
- 58 - D.R. COUSINS et F.A. HART, Chemistry and Industry, 28, 1259, (1965)
- 59 - D.R. COUSINS et F.A. HART, J. Inorg. nucl. Chem. 30(11), 3009, (1968)
- 60 - TAKETATSU, TOMITSUGU, TORIUMI NOBUYO, Bull. Soc. Chem. Japan. 41(5), 1275, (1968)
- 61 - M.A. CAREY, US. Atomic Energy Comm. IST, 197, 138, (1967)
- 62 - A.J.F. BLAIR et H. MICHAEL, Ber. Kernforschungsanlage. Juellich. 434, 24, (1966)
- 63 - I.N. POPOV, I.N. ISELIK, T.A. PENTKOVSKAYA et I.D. SOKOLOVA, Ukr. Khim. Zh. 34(10), 1066, (1968)
- 64 - D. DYRSSEN et M. DE JESUS LAVARES, Acta. Chem. Scand. 20, 2950, (1966)
- 65 - G. SCIBONA, F. ORLANDINI et P.R. DANESI, J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 1313, (1966)
- 66 - P.J.D. LOYD, Proc. of the Intern. Conf. held at Gothenburg. Sweden, p 465, (1966)
- 67 - TSUNENOBU, SHIGEMATSU, MASAYUKI TABUSCHI, MASAKASU MATSUI et TAKAKARU HONJYO, Bull. Chem. Soc. Japan. 40(12), 2807, (1967)
- 68 - T. SEKINE et D. DYRSSEN, J. Inorg. Nucl. Chem. 29(6), 1475, (1967)
- 69 - TOMITSUGU TAKETATSU et C.V. BANKS, Anal. Chem. 38(11), 1524, (1966)

- 70 - J.M. SCHMITT, Reported by K.B. BROWN, C.F. COLEMAN, D.C. CROUSE and A.D. RYAN in USAEC ORNL, 2346, (1957)
- 71 - C.A. BLAKE, C.F. BAES, K.B. BROWN, C.F. COLEMAN and J.C. WHITE
PROC of the second Intern Conf on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958, Vol. 28, (IAEA Vienna, 1959) p 289
- 72 - M. ZANGEN, J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 581, (1963)
- 73 - M. ZANGEN, J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 1051, (1963)
- 74 - G.W. MASON, S. Mc. CARTY, D.F. PEPPARD, J, Inorg. Nucl. Chem. 24, 967, (1962)
- 75 - T.V. HEALY, Proc of the Intern. Conf. on Solvent Extraction Chemistry. p. 119, 1966, (Göteborg)
- 76 - L. NEWMAN, J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 304, 1963
- 77 - L.R. SCRUGGS, TAI KIM and N.C.L.I., J. Phys. Chem. 67, 2194, (1963)
- 78 - H. IRVING and N.D. EDINGTON, J. Inorg. Nucl. Chem. 20, 321, (1961)
- 79 - H. IRVING and N.D. EDINGTON, J. Inorg. Nucl. Chem. 20, 314, (1961)
- 80 - H. IRVING and N.D. EDINGTON, J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 1359, (1965)
- 81 - T.V. HEALY, D.F. PEPPARD, G.W. MASON, J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 1429, (1962)
- 82 - N.C.L.I, S.M. WANG and W.R. WALKER, J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 2263, (1965)
- 83 - S.M. WANG, W.R. WALKER and N.C.L.I., J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 875, (1966)
- 84 - T. SEKINE and D. DYRSSEN, J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 1727, (1965)
- 85 - H. IRVING and N.S. AL. NIAIMI, J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 717 (1965)
- 86 - S.M. WANG, D.Y. PARK, N.C.L.I, Proc of the Intern. Conf. on Solvent Extraction Chemistry, p 111, 1966, (Göteborg)
- 87 - T.V. HEALY, J. Inorg. Nucl. Chem. 19, 314, (1961)
- 88 - H. IRVING et D.N. EDGINGTON, J. Inorg. Nucl. Chem. 15, 158, (1960)
- 89 - H. IRVING et D.N. EDGINGTON, J. Inorg. Nucl. Chem. 21, 169, (1961)
- 90 - N.S. AL. NIAIMI, D. PHIL thèse. Oxford. (1964)
- 91 - H. IRVING, Proc. Symp. on Coordination Chemistry? Vihany. Hungary. p. 219, (1965)
- 92 - T.V. HEALY, J.R. FERRARO, J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 1449, (1962)
- 93 - J.R. FERRARO, T.V. HEALY, J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 1463, (1962)
- 94 - C. GONNET, O. VITTORI et M. PORTHAULT, C.R. Acad. Sci. 267, 714, (1968)

- 95 - M. GUILLERMIER, Thèse. LYON. n° 547, (1970)
 - 96 - M. GUILLERMIER, O. VITTORI et M. PORTHAULT, C.R. Acad. Sci.
(à paraître)
 - 97 - C. GONNET, Thèse. LYON. N° 530, (1970)
 - 98 - C. GONNET et M. PORTHAULT, Bull. Soc. Chem. France (à paraître)
 - 99 - O. VITTORI et M. PORTHAULT, C.R. Acad. Sci. 267, 383, (1968)
 - 100 - Société MONTECATINI, Brit. 849, 589, (1960)
 - 101 - E.W. BERG et H.W. DOWLING, J. Chem. Eng. Data 6, 556 (1961)
 - 102 - R. NAST et H. RUCKERMANN, Chem. Ber. 93, 2329, (1960)
 - 103 - R.W. KLUIBER et W. DEW. HORROCKS, Inorg. Chem. 6(1) 166, (1967)
 - 104 - C. MUSANTE, Gazz. Chim. Ital. 76, 123, (1946)
 - 105 - Joe H. CHRISTIE et R.A. OSTERYOUNG, J. Amer. Chem. Soc. 82, 1841,
(1960)
 - 106 - D.M. GRUEN et R.L. Mc BETH, J. Inorg. Nucl. Chem. 9, 290, (1959)
 - 107 - J.O. LILJENZIN, H. REINHART, H. WIRRIES et R. LINDNER, Radio-
chemica. Acta. 1, 161, (1963)
 - 108 - R. GIROUD, Thèse. LYON. n° . 1970
 - 109 - A.J.F. BLAIR et H. MICHAEL, Ber. Kernforschungsanlage. Juelick.
434, 24, (1966)
 - 110 - L.I. KATZIN et M.L. BARNETT, 3. Phys. Chem. Ithaca. 69, 3779, (1965)
 - 111 - W.T. CARNALL, Anal. Chem. 34, 786, (1962)
 - 112 - W.J. MAECK, M.E. KUSSY et J.E. REIN, Anal. Chem. 37, 103, (1965)
 - 113 - D.M. GRUEN, Nature 178, 1181, (1956), J. Inorg. Chem. 4, 74,
(1957)
 - 114 - C.P. SMITH et C.R. BOSTON, Ann. N.Y. Acad. Sci. 79, 930, (1960)
 - 115 - I.V. TANANAEV et B.F. DZHURINSKII, Dokl. Akad. Nauk. SSSR. 135,
94, (1960)
 - 116 - F.R. DUKE et H.M. GARFINKEL, J. Phys. Chem. 65, 461 (1961)
 - 117 - D.G. HILL et M. BLANDER, J. Phys. Chem. 65, 1629, (1961).
-

TABLES DES MATIERES

	PAGE
INTRODUCTION	1
CHAPITRE :I. <u>Techniques expérimentales.</u>	5
I.1. Système d'extraction	6
I.1.1. Phase minérale	6
I.1.2. Phase organique	8
I.1.3. Opération de séparation	10
I.2. Dosages	11
I.2.1. Dosages volumétriques	11
I.2.1.1. Dosages par l'EDTA	11
I.2.1.2. Dosage du chlore	12
I.2.2. Dosages spectrophotométriques	12
I.2.2.1. Dosage du Cobalt par le Thiocyanate d'Ammonium	12
I.2.2.2. Dosage du Cobalt par le 1-Nitroso-2-Naphtol	13
I.2.2.3. Dosage des Terres Rares par l'Alizarine sulfonate de Sodium	13
I.2.3. Dosage par spectrophotométrie d'ab- sorption atomique	15
I.2.4. Dosages radiochimiques	19
I.2.4.1. Techniques de mesure (Théorie)	19
I.2.4.2. Partie pratique	24
I.3. Identification des formes extraites	27
I.3.1. Complexes du Cobalt II	27
I.3.2. Complexes du Nickel II	31
I.3.3. Complexes des terres rares	31
I.3.3.1. Complexes avec la TPPD	32
I.3.3.2. Complexes avec la TPAO	32
I.3.3.3. Complexes avec la TOPO	32
I.4. Conclusion	34

CHAPITRE : II. Méthodes de détermination des formes des complexes extraits et de leur constante d'équilibre d'extraction.	35
I. Introduction	36
II.1. La méthode logarithmique	38
II.1.1. Cas où $a=1$, n est quelconque	40
II.1.2. Cas où a et n sont quelconques	40
II.2. La méthode directe	42
II.2.1. Cas où le couple (a,n) est unique	43
II.2.1.1. Exposé des calculs	43
II.2.1.2. Discussion de la méthode directe pour le couple (a,n) unique	48
II.2.1.2.1. Couples $(1-n)$	49
II.2.1.2.2. Couples $(a-1)$	54
II.2.2. Cas de couples (a,n) multiples	60
II.2.3. Conclusions sur la méthode directe	61
II.3. La méthode indirecte dite des mélanges	62
II.4. Méthode des concentrations initiales variables pour la détermination de la multiplicité des formes	64
II.4.1. Cas des couples $(1-n)$	65
II.4.1.1. Complexe unique $(1-n)$	66
II.4.1.2. Complexes multiples $(1-n)$	66
II.4.2. Complexes autres que $(1-n)$	67
II.5. Conclusion générale	67

CHAPITRE : III. Etude de l'oxyde de tri- n -octylphosphine (TOPO) dans l'extraction du Cobalt II et du Nickel II.	71
III.1. Etude du Cobalt II	72

III.1.1.Détermination des valeurs de a	72
III.1.2.Détermination des valeurs de n	74
III.1.3.Vérification par la méthode directe	79
III.1.4.Application de la méthode logarithmique	80
III.1.5.Conclusion sur les déter- minations de K pour Co-TOPO	82
III.2.Etude du système Ni II-TOPO et des possibilités de séparation du couple Co II- Ni II.	84
III.2.1.Etude du Nickel II	84
III.2.2.Possibilités de séparation de Co-Ni.	88
III.2.3.Vérification des calculs des constantes à partir des sépa- rations du couple Co-Ni.	88
III.2.3.1.Méthode logarithmique	88
III.2.3.2.Méthode directe	89
III.2.4.Conclusion	90
III.3.Etude comparée des agents: TPPO- TPAO-etTOPO, avec le Cobalt II	93
III.3.1.Etude de la TPPO	93
III.3.2.Etude de la TPAO	95
III.3.3.Confrontation des trois agents	95
III.4.Conclusion générale	96

CHAPITRE : IV . Etude des partages de quelques terres rares avec les agents: TPPO-TPAO-TOPO.	99
IV.1.Etude de l'oxyde de triphényl- phosphine: TPPO.	101

IV.1.1.Etude du Néodyme	103
IV.1.2.Etude du Gadolinium	108
IV.1.3.Etude de l'Erbium	114
IV.1.4.Comparaison de comportements de la TPPO vis à vis des trois terres rares étudiées	116
IV.2.Etude de la TPAO	119
IV.2.1.Etude du Néodyme	119
IV.2.2.Etude du Gadolinium	121
IV.2.3.Etude de l'Erbium	126
IV.2.4.Comparaison des comportements de la TPAO vis à vis des trois terres rares étudiées	129
IV.3.Etude de la TOPO	131
IV.3.1.Etude de Pr-Eu-et Yb	131
IV.3.2.Etude du Néodyme	135
IV.3.3.Etude du Gadolinium	137
IV.3.4.Etude de l'Erbium	141
IV.3.5.Comparaison des comportements des terres rares vis à vis de de la TOPO	145
IV.4.Conclusion générale	146
IV.5.Etude des couples Co-Nd et Co-Gd avec la TOPO	147
IV.5.1.Etude du couple Co-Nd	147
IV.5.2.Etude du couple Co-Gd	150
IV.5.3.Conclusion sur les couples Co-Nd et Co-Gd.	152

CHAPITRE : V. Séparation de quelques terres rares à l'aide de l'oxyde de tri-n-octylphosphine(TOPO).	153
V.1.Séparation du couple Eu - Pr	155
V.2.Séparation du couple Yb - Pr	158
V.3.Discussion	159

CHAPITRE : VI . Etudes des chlorocomplexes du Cobalt II
en solution dans les nitrates alcalins
fondus $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ à 160°C

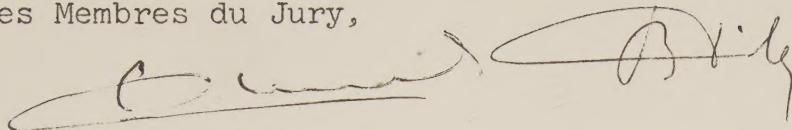
VI.1. Détermination de la constante d'équilibre d'extraction du complexe $\text{CoCl}_2(\text{TPPO})_2$	166
VI.2. Calcul des constantes β_n des chlorocomplexes du Cobalt II	175
VI.2.1. Détermination des β_n	
n=1 et n=2	178
VI.2.1.1. Intervalle:	
$0,2 \leq x \leq 0,6 \text{ mole.l}^{-1}$	178
VI.2.1.2. Intervalle:	
$0,1 \leq x \leq 0,5 \text{ mole.l}^{-1}$	178
VI.2.2. Détermination des β_n	
n _{n=1} et n=2	180
VI.2.3. Affinement des valeurs de β_1 et β_2	181
VI.3. Conclusion	181

CHAPITRE : VII. Etude du phénomène de synergisme présenté
par des couples d'agents neutres.

I. Introduction	184
II. Partie théorique	188
II.1. Etude du coefficient de distribution D dans le cas où $(M^{n+})_{\min}$ est négligeable	189
II.2. Calcul du coefficient de distribution dans le cas où $(M^{n+})_{\min}$ n'est plus négligeable	194
II.2.1. Résolution du système en présence de synergisme	195
II.2.2. Résolution du système en présence de synergisme	196
II.3. Remarque générale	198

III. Partie expérimentale	199
III.1. Etude du Phénol et de la Benzoyl- acétone	200
III.1.1. Etude préliminaire	200
III.1.2. Résultats	201
III.2. Etude des couples : TPPO - 4PPy et TPPO - 4.3.PPP	205
III.2.1. Etude du couple: TPPO - 4PPy	206
III.2.1.1. Etude du couple TPPO - 4PPy pour $[Co] = 10^{-4} M$	206
III.2.1.2. Etude de TPPO - 4PPy pour $[Co] = 10^{-3} M$	208
III.2.1. Etude du couple TPPO - 4.3.PPP	209
III.3. Etude des couples TPAO - 4PPy et TPAO - 4.3.PPP	213
III.4. Etude du couple TPPO - HMPT	214
III.4.1. Etude du coefficient de dis- tribution pour L_T variable	216
III.4.2. Vérification des courbes ex- périmentales	221
IV. Conclusion sur le phénomène de synergisme dans les systèmes sels fondus- polyphényles	227
CONCLUSION	231
BIBLIOGRAPHIE	235
TABLE DES MATIERES	241

Vu
Les Membres du Jury,

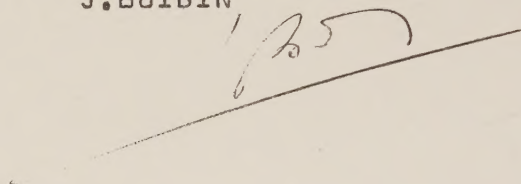




MM. MERLIN
TREMILLON
TOUSSET
PORTHAULT

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté des Sciences,

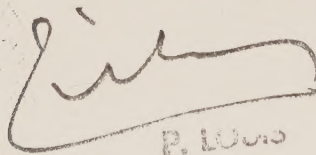
J. BOIDIN



Vu et accordé le permis d'imprimer :

" Lyon, le 11 JAN. 1871

Le Recteur,


P. LOUIS

